UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

FACULTÉ MIXTE de MEDECINE et de PHARMACIE

Année 1948 **Numéro 116**

ETUDE

sur

CERTAINES RÉACTIONS DU SOUFRE LIBRE DE NATURE COLLOÏDALE

Ses Applications Chimiques

THÈSE

pour l'obtention du Diplôme de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

(Mention Pharmacie)

présentée et soutenue publiquement en juillet 1948

par

Enrique GARCIA-FERNANDEZ

Chimiste et Pharmacien de 1re classe

1er Prix extraordinaire de l'Université de Madrid (1931)

JURY. . . . . MM. BRUSTIER, *Président.*
DELAS, VALDIGUIÉ, BLANC *Assesseurs.*
Mme DULUCQ-MATHOU, *Suppléant.*

TARBES
IMPRIMERIE COMMERCIALE
8, rue André-Fourcade

1948

UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

FACULTÉ MIXTE de MÉDECINE et de PHARMACIE

Année 1948 **Numéro 116**

ETUDE

sur

CERTAINES RÉACTIONS DU SOUFRE LIBRE DE NATURE COLLOÏDALE

Ses Applications Chimiques

THÈSE

pour l'obtention du Diplôme de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

(Mention Pharmacie)

présentée et soutenue publiquement en juillet 1948

par

Enrique GARCIA-FERNANDEZ

Chimiste et Pharmacien de 1re classe

1er Prix extraordinaire de l'Université de Madrid (1931)

JURY. . . . . MM. BRUSTIER, *Président.*
DELAS, VALDIGUIÉ, BLANC — *Assesseurs.*
Mme DULUCQ-MATHOU, *Suppléant.*

TARBES

IMPRIMERIE COMMERCIALE

8, rue André-Fourcade

1948

UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

FACULTE MIXTE DE MEDECINE ET DE PHARMACIE

TABLEAU DU PERSONNEL

	MM.
Doyen	CALVET
Assesseur	LEFEBVRE
Doyens honoraires	BARDIER
	GORSE

Professeurs honoraires

MM. RISPAIL, MERIEL, CAUBET, RIBAUT, MAURIN, ARGAUD, DALOUS, LAFFORGUE, SERR.

PROFESSEURS

	MM.		MM.
Clinique de neurologie et psychiâtrie	RISER	Clinique médicale infantile et puériculture	SOREL
Clinique médicale	TAPIE	Pharmacie	CAUJOLLE
	ROQUES	Pathologie interne	MOREL
Clinique obstétricale	GARIPUY	Bactériologie — Hygiène — Médecine sociale	ANDRIEU
Physiologie	SOULA	Clinique chirurgicale infantile et orthopédie	VIRENQUE
Clinique chirurgicale et du cancer	DUCUING	Clinique des maladies des voies urinaires	FABRE
Physique biologique et médicale	BUGNARD	Matière médicale	VINCENT
Clinique des maladies cutanées et syphilitiques	NANTA	Hydrologie thérapeutique et climatologique	MERIEL
Chimie et toxicologie	BRUSTIER	Anatomie pathologique	FABRE (J.)
Pathologie générale et médecine expérimentale	SENDRAIL	logique et maxilo-faciale	CALVET
Clinique chirurgicale et gynécologique	LEFEBVRE	Clinique otho-rhino-laryngo-	
Anatomie	VALOIS	Clinique ophtalmologique	CALMETTES
Histoire naturelle	CLERMONT	Chimie biologique	VALDIGUIE (P)
Histologie et embryologie	DELAS	Médecine légale et déontologie	PLANQUES
	BROUSSY		

PROFESSEURS SANS CHAIRES

Physiologie	M. BAISSET	Anatomie	COULOUMA
Obstétrique	M. GUILHEM		

AGRÉGÉS EN EXERCICE

	MM.		MM.
Anatomie	LAZORTHES	Chirurgie	GRIMOUD
Histologie	BIMES ch d f.		RIEUNAU
	GADRAT		DIEULAFE
	DARNAUD		DAMBRIN (P)
Médecine	GERAUD	Ophtalmologie	DEODATI
	DARDENNE	Physique médicale	MARQUES
	LAPORTE (J.)	Histoire naturelle pharm.	Mme Dulucq-Mathou
Chimie médical pharmaceut.	BLANC	Odonto-Stomatologie	CADENAT
Chimie médicale	N.	Pharmacie	COUTURIER

COURS COMPLÉMENTAIRES

	MM.		MM.
Cours d'obstétrique aux élèves sages-femmes	GARIPUY	Botanique et cryptogamie	Mme Dulucq-Mathou
Cours d'anat. phys. et pathol. élém. aux élèves sages-fem.	GUILHEM	Chimie Analytique	BLANC
Chimie pathologique	VALDIGUIE (P)	Hydrologie et géologie	ASTRE
Chimie minérale	BLANC	Anatomie médico-chirurgic.	THOMAS
Physique-pharmaceutique	AUVERGNAT	Médecine Sociale et du Travail	BONHOURE
Dermatologie et syphiligraphie	BAZEX	Pharmacodynamie	BONHOURE
Législation pharmaceutique	BOUISSET	Bactériologie et Hygiène	LAPORTE
Microbilogie	BOUISSET	Urologie	LHEZ
Clinique de la tuberculose	MOREL (L.)	Ophtalmologie	DEODATI
	P. DAMBRIN	Neuro-chirurgie	LAZORTHES
Parasitologie	LASSERRE	Clinique O. R. L.	CLAUX.

Secrétaire de la Faculté ..... DUCROS.

La Faculté déclare n'être pas responsable des opinions émises par les candidats. (Délibération du 12 mai 1891).

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

A MON PÈRE ET MON GRAND-PÈRE ENRIQUE

In Memoriam.

A MON ONCLE LUIS GARCIA CAPPA

Docteur en Médecine

Témoignage de ma profonde reconnaissance.

A MON PRÉSIDENT DE THÈSE,

MONSIEUR LE PROFESSEUR A. BRUSTIER

Professeur de Chimie et de Toxicologie
à la Faculté de Médecine et de Pharmacie de l'Université de Toulouse
Chevalier de la Légion d'Honneur

Hommage de ma plus vive reconnaissance pour l'intérêt qu'il a toujours montré pour mes travaux. Grâce à sa collaboration, nous avons montré la présence du Soufre libre dans les eaux minérales. Je lui exprime ma gratitude pour l'extrême bienveillance dont il a fait preuve à mon égard et pour l'insigne honneur qu'il me fait en acceptant la présidence de ma thèse.

A MONSIEUR LE PROFESSEUR P. VALDIGUIÉ

Professeur de Chimie Biologique
à la Faculté de Médecine et de Pharmacie de l'Université de Toulouse
Chevalier de la Légion d'Honneur

qui a bien voulu s'intéresser à mes recherches et qui m'a fait profiter de sa grande expérience en hydrologie. Sa précieuse collaboration et son dynamisme nous ont permis la détection et le dosage du Soufre libre dans les eaux minérales. Qu'il veuille trouver ici l'assurance de ma profonde reconnaissance et de mon respectueux attachement.

A MON JURY DE THÈSE

MONSIEUR LE PROFESSEUR DELAS

Professeur d'Histoire Naturelle
à la Faculté de Médecine et de Pharmacie de Toulouse

MONSIEUR LE PROFESSEUR P. VALDIGUIÉ

Professeur de Chimie Biologique
à la Faculté de Médecine et de Pharmacie de Toulouse

MONSIEUR LE PROFESSEUR BLANC

Professeur agrégé de Chimie et de Toxicologie
Pharmacien en Chef des Hôpitaux de Toulouse

MADAME DULUCQ-MATHOU

Professeur agrégé d'Histoire Naturelle
à la Faculté de Médecine et de Pharmacie de Toulouse

Hommage respectueux.

A MADEMOISELLE MARTHE MONTAGNE

Chef de Travaux Pratiques à la Sorbonne

A MONSIEUR A. FAVRE

Professeur au Lycée de Toulouse

Hommage de profonde gratitude.

La Science rajeunit l'âme,
diminue l'amerture de la vieillesse.
Amasse donc la sagesse qui sera la
nourriture de tes vieux jours.

Léonard de Vinci (1495).

CHAPITRE PREMIER

INTRODUCTION

Pour l'analyste qui effectue souvent des déterminations gravimétriques de Soufre élémentaire dans les masses épurantes industrielles ou dans les diverses sortes de Soufre naturel ou du commerce, déterminations qui exigent la mise en solution du Soufre dans ses divers solvants, il est parfois facile de constater que les solutions de cet élément dans l'acétone donnent, par l'action des solutions alcalines, de très belles réactions colorées (1) qui vont du bleu ciel au vert foncé, avec des changements de couleur jaune et rouge framboise, suivant la concentration du Soufre dans l'acétone ou la quantité de réactif alcalin en présence.

L'étude approfondie de ces réactions montre qu'elles sont non seulement très sensibles, mais spécifiques du Soufre libre élémentaire et que l'on peut les utiliser pour sa détection et son microdosage dans un grand nombre de cas, au cours des analyses chimiques courantes (2).

Ces réactions, qui ont une origine colloïdale indiscutable, ne sont pas données par le Soufre combiné sous la forme de sulfures, sulfates, hyposulfites, polysulfures purs, etc., ni par le Selenium élémentaire. Elles sont très caractéristiques de cet élément à l'état libre et on peut les ajouter à la liste des réactions du Soufre élémentaire. De pratique facile, elles peuvent rendre de bons services dans les laboratoires.

Il est souvent intéressant de détecter et de doser le Soufre libre dans des produits très divers. Les hyposulfites et les polysulfures, lorsqu'ils ne sont pas préparés et cristallisés soigneusement en contiennent des quantités parfois assez importantes. Les sulfures en général et le sulfure de carbone en particulier, dits purs du commerce, en contiennent presque toujours.

---

(1) H. GARCIA-FERNANDEZ. C. R. Académie des Sciences. Séance du 23-12-46. T. 224 p. 344-46. 1946.
(2) H. GARCIA-FERNANDEZ. Bull. Soc. Chim. France. 5e Série. T. 14. p. 594. 1947.

On trouve aussi des traces de Soufre dans beaucoup de minerais, par exemple : les calcaires, les anthracites, les pyrrhotines, les pierres météoriques, etc. La couleur bleue de certains minerais comme la célestine, le lapizlazuli. le spath lourd, l'haüyane, est due à des traces de Soufre libre sous forme de solution colloïdale solide dispersée dans la masse des minerais. Il en est de même pour certains produits organiques comme le bleu outremer.

Mais où la détermination du Soufre libre a une importance considérable ce sont dans les cas particuliers suivants :

Dans la grande industrie du Pétrole, citons l'exemple des produits légers de la distillation qui sont utilisés dans les moteurs à explosion. Dans ce cas, le Soufre libre contenu presque toujours dans l'essence et qui provient du craking des produits sulfurés du pétrole brut, a une action nuisible à la conservation des pièces métalliques car il donne lieu, au cours de l'explosion, à la formation de produits corrosifs.(3).

La grande industrie du Pétrole s'efforce actuellement de parer à cet inconvénient par l'élimination de ces traces et un grand nombre de brevets sont apparus à ce sujet. Mais le problème s'avère difficile et n'est pas complètement résolu. Les méthodes par absorbtion proposées qui éliminent bien le Soufre combiné, sont impuissantes pour éliminer le Soufre libre dissous dans l'essence car celui-ci n'est pas fixé par les absorbants ordinaires (alumines, terres de Foulon, charbons actifs, etc...)

Dans l'industrie du caoutchouc, il est intéressant d'établir, après la vulcanisation, le taux du Soufre libre qui reste mélangé dans la masse. On comprend facilement l'influence de cette relation sur les propriétés mécaniques du produit.

Dans la grande industrie chimique, l'ammoniac liquide anhydre du commerce employé pour la fabrication de l'acide nitrique de synthèse, par catalyse sur la toile de platine donne parfois par évaporation à sec un résidu, dans lequel on peut aisément trouver du Soufre libre. Ce fait est très important puisqu'il prouve que, dans ce cas, l'ammoniaque peut provenir en partie des distillats de la houille. La présence du Soufre libre est liée à celle des Polysulfures d'ammonium en partie volatils et elle est très grave parce que le Soufre qui peut être entraîné est un poison violent de la toile de platine et diminue son pouvoir catalytique.

Enfin, en hydrologie, la détermination des traces de Soufre libre dans les eaux minérales sulfureuses a un intérêt thérapeutique considérable. La distinction entre le Soufre libre en suspension colloïdale dans l'eau et le Soufre combiné dissous sous forme de sulfures, polysulfures ou hyposulfites n'a pas été faite jusqu'à présent, comme dans le cas de l'acide carbonique. On trouve seulement quelques indications sommaires dans la littérature médicale.

---

(3) F. FOURET et P. BLAISE. Documentation Scientifique nº 11 p. 14-15. Janvier 1937.

On cite l'exemple de l'eau de la Source Bleue d'Ax-les-Thermes (Ariège) qui doit sa couleur à la présence de traces de Soufre libre sous forme d'un sol très dispersé. Cet état de division remplit toutes les conditions de dynamisme exigées par la thérapeutique homéopathique.

Des réactions colloïdales qui ressemblent à celles que nous avons signalées dans l'acétone ont été observées dans diverses circonstances et une foule d'observations se trouve dispersée dans la littérature chimique. Les explications qui sont données sur l'apparition de ces colorations sont très différentes. Nous reviendrons plus tard sur ce point.

Nous nous efforcerons, dans les pages qui suivent, de montrer le parti que l'on peut tirer de ces réactions au point de vue analytique et, principalement, les applications à la détection et au microdosage photométrique du Soufre libre élémentaire.

Je veux exprimer ma reconnaissance sans limite à MM. les Professeurs V. BRUSTIER et P. VALDIGUIE de la Faculté de Médecine et de Pharmacie de l'Université de Toulouse pour leurs encouragements et l'aimable accueil qu'ils ont bien voulu donner à mes recherches.

Je remercie M. le Professeur L. CAPDECOMME de la Faculté des Sciences de l'Université de Toulouse pour ses conseils et l'intérêt qu'il a accordé à mes travaux. Il a mis aimablement à ma disposition quelques minerais de sa collection comme sujet d'application pratique des microdosages.

Je veux aussi exprimer ma gratitude à M. COTTON, Ingénieur Chef de Laboratoire de l'Electro-Chimie à Lannemezan (H.-P.) pour l'aide précieuse qu'il m'a toujours prêtée. C'est avec l'Electrophotomètre Meunier de son Laboratoire sur lequel il a été mis au point un circuit électrique remarquablement stable, qu'il m'a été possible de faire l'étude photométrique du colloïde.

Je remercie également M. le Professeur R. CANDEL-VILA du C.N.R.S. pour ses conseils très utiles et M. SCHWOB, Ingénieur-chimiste à la *Société des Produits azotés* à Lannemezan pour l'intérêt qu'il a toujours accordé à mes travaux.

I. — Note Historique

Le Soufre est connu depuis la plus haute antiquité. DIOSCORIDE a cité le Soufre comme remède contre les maladies de peau sous forme d'emplâtre et HOMERE, dans l'*Illiade*, a relaté son emploi comme désinfectant. PLINE constate que la flamme livide communique aux assistants la pâleur des morts. (4)

---

(4) PASCAL, Traité de Chimie Minérale, t. II, 45. 1939.

Les alchimistes du Moyen-Age le regardaient comme un des éléments composants des métaux, témoin l'adage : « *Omnia metalla ex-sulfure et argent vivo consistunt.* »

Pendant très longemps, on confondit, sous le nom générique de Soufre, toutes les matières inflammables et combustibles. BEEDER et STHALH son élève firent connaître les premiers, vers la fin du XVII[e] siècle, les propriétés de ce corps qu'ils considéraient néanmoins comme une substance composée. Ce n'est qu'à la fin du XVIII[e] siècle et après les travaux de LAVOISIER que les chimistes le rangèrent parmi les corps simples.

Etat Naturel

Très répandu dans la nature, soit à l'état libre, soit à l'état composé. L'écorce terrestre contient environ 0,04 % jusqu'à 20 km. de profondeur (5). Les météorites en contiennent souvent.

TANMAN (6) a montré que les plantes puisent le Soufre nécessaire à leur existence dans les sulfates du sol. Les albuminoïdes en renferment 0,8 à 2 %. Le sang et les produits d'excretion des animaux en contiennent également. Certains microorganismes présentent même dans leurs cellules des grains jaunes que ETARD et OLIVIER (7) caractérisent comme Soufre pur cristallisé et soluble dans le sulfure de carbone. D'après OLIVIER (8) ces bactéries absorberaient des sulfates et les réduiraient en Soufre qui aurait dans l'organisme un rôle analogue à celui de l'oxigène. Mais WIENODGRASDKY (9) pense que le Soufre des cellules serait amorphe et résulterait de l'oxydation par les microorganismes vivants de l'SH_2 que ces organismes emprunteraient aux eaux sulfureuses.

Qu'on accepte l'une ou l'autre de ces théories, on est d'accord pour admettre la présence de grains de Soufre élémentaire dans ces cellules, Soufre qui se dégage au cours de la putréfaction des cellules mortes sous forme de SH_2.

Comme nous l'avons indiqué, on trouve aussi du Soufre libre en suspension colloïdale dans les eaux minérales sulfureuses ;

II. — Le Soufre dans ses trois états

A. — Le Soufre à l'état solide

Rappelons brièvement les propriétés du Soufre ce qui nous servira à expliquer le mécanisme des réactions colloïdales, mécanisme que nous étudierons plus loin.

---

(5) CLARKE. Chem. New. 61-31. 1890.
(6) TANMAN. Z. Physik. Chem. 9. 416. 1885.
(7) ETARD et OLIVIER. C. R. 95. 846. 1882.
(8) OLIVIER. C. R. 106. 1744. 1888.
(9) WIENODGRASDKY. Ann. Inst. Pasteur. 3. 2. 1890.

Le Soufre est un corps solide, jaune, fragile. Il est, de tous les éléments connus, celui qui offre le plus de modifications allotropiques. A côté de lui, et immédiatement après, se place le Selenium, très riche aussi en modifications allotropiques.

Les molécules du Soufre des diverses formes allotropiques diffèrent entre elles non seulement par le nombre d'atomes dans la molécule, mais encore par la disposition dans l'espace de ces atomes.

Les modifications suivantes du Soufre possèdent des grandeurs moléculaires bien connues et parfaitement définies (10).

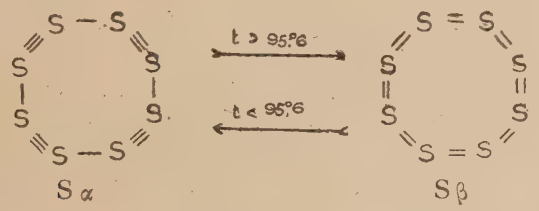
1) — $S\lambda$ SOUFRE LAMBDA = S_8

Groupement de huit atomes du Soufre en noyau octogonal. C'est la forme la plus stable et celle qui se trouve aussi dans ses solutions.

De cette espèce moléculaire on connaît deux formes enantiotropiques : le Soufre alpha, $S\alpha$ ordinaire ou rhombique et le Soufre beta, $S\beta$ cristallisé dans la syngonie monoclinique.

Dans le Soufre lambda $S\lambda$, on passe de la modification α ou rhombique obtenue par cristallisation dans le Sulfure de Carbone, à la modification β ou monoclinique par chauffage à 95,6°. La modification β stable au-dessus de cette température passe à la modification α par refroidissement.

D'après M. COPISAROFF (11) cet équilibre pourrait se représenter comme suit :



2) — S ρ, SOUFRE RHO = S_6

Groupement de six atomes de Soufre, c'est le nommé Soufre Engel. Il se forme lorsque l'on sépare lentement le Soufre atomique de ses composés. Par exemple si l'on traite un Thyosulfate de Sodium par l'acide chlorydrique. On sépare par filtration le ClNa formé et on agite avec du chloroforme ; une évaporation ultérieure laisse déposer du Soufre cristallisé d'après Friedel (12) dans la syngonie monoclinique.

---

(10) EPHRAIM. Chimie Inorganique 1. 89. 1940.
(11) M. COPISAROFF, Jour. Amer. Chemin. Soc. 43. 1870. 1921.
(12) FRIEDEL, C. R. 112, 841. 1912

3) — S π, SOUFRE PI = S_4

C'est le nommé Soufre de Magnus-Aten. Il se forme par dédoublement du S_8 à 200°. On le sépare du S_8 profitant de sa solubilité dans le Sulfure de Carbone à -80°. A cette température, le Soufre lambda est pratiquement insoluble.

4) — S μ, SOUFRE MI = Sn

Modification insoluble bans le Sulfure de Carbone obtenu par fusion prolongée du Soufre à 200° et coulage sur l'eau froide.

Il est formé de longues chaines d'atomes de Soufre et présente, par conséquent, un caractère résineux

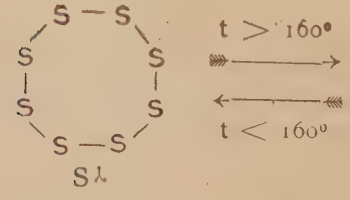
5) — On connait encore d'autres modifications du Soufre. Les plus notables sont le Soufre nacré de Gernez, cristallisé dans la syngonie monoclinique, et une forme triclinique signalée par Friedel (13). Ces modifications sont encore peu étudiées.

B. — Le Soufre Liquide.

Les modifications que le Soufre expérimente sur l'action de la chaleur sont bien connues. Le Soufre rhombique ou ordinaire chauffé à 112°,8 fond et forme un liquide très fluide de couleur citrine. On observe que les morceaux de Soufre non fondus restent au fond du vase ce qui prouve que le Soufre se dilate en passant à l'état liquide. A 160°, le liquide devient brun foncé et très visqueux. A 300°, il reprend sa fluidité en convervant sa couleur brune; à 445° il entre en ébullition en donnant des vapeurs jaune-orange très opaques.

L'apparition d'une viscosité aussi marquée à 160° a suscité déjà de nombreuses recherches. On l'attribue, d'une façon à peu près unanime, à une modification interne subie par le Soufre.

Dans un travail très récent, (14) les américains R. E. POWEL et H.EYRWING ont montré par l'étude approfondie de la viscosité qu'entre 112,8° et 160° le Soufre Lambda liquide est constitué par des anneaux à 8 atomes. A 160° apparaît à une nouvelle forme S μ constituée par de longues chaînes d'atomes. Ces deux formes sont en équilibre réversible, comme suit :



S_λ S_μ

(13) FRIEDEL, C. R. 112, 841. 1912.
(14) POWEL R. E. et EYRWING H. Jour Amer. Chem. Soc. 65. 648. 655. 1943.

On constate la facilité avec laquelle l'anneau octoatomique s'ouvre pour donner lieu à de longues chaînes multiatomiques. Comme pour le caoutchouc, les molécules filiformes du S_μ sont enroulées en forme de vrille de vigne ce qui explique son élasticité.

C. — Le Soufre en Vapeur.

Des travaux de V. MAYER (15) et surtout de l'étude des spectres d'absorbtion de la vapeur du Soufre à différentes températures, effectuée par PREUNER et SCHUPP (16), il est aujourd'hui parfaitement acquis que la discociation des molécules S_8 s'opère graduellement à partir de 450° d'après le schéma :

$$\underset{450°}{3\ S_8} \rightsquigarrow \underset{500°}{4\ S_6} \rightsquigarrow \underset{650°}{6\ S_4} \rightsquigarrow \underset{1500°}{12\ S_2} \rightsquigarrow \underset{2070°}{24\ S_1}$$

La couleur de la vapeur à 450° (S_8) est jaune orangé ; rouge intense à 500° (S_6) pour devenir de plus en plus claire ; à 650° (S_4) est jaune paille (17). Finalement, à 1400° on observe une coloration bleue (18).

D. — Le Soufre en solution.

La détermination de la grandeur moléculaire du Soufre dissous faite par des mesures cryoscopiques ou ebullioscopiques, dans le benzène, le chloroforme, le Sulfure de carbone etc... établit d'une façon certaine que toutes les formes de Soufre dissous se trouvent sous forme de molécules S_8.

BRONSTED (19) a déterminé le poids moléculaire du Soufre dissous dans le benzène par une méthode très originale. Il détermine la solubilité C, du Soufre rhombique à deux températures très voisines 15,1° et 19,2° et obtient la formule :

$$\frac{L}{R\,T} = \frac{d\ \log\ C}{d\ T}$$

ou L = chaleur de dissolution d'une molécule de Soufre.

---

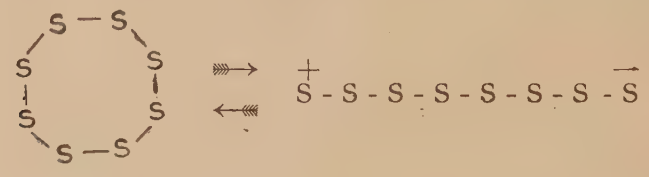
(15) V. MEYER. Ber. 11, 2259, 1878.
(16) PREUNER & SCHUPP. Z. Phisiek. Chem. 68, 129, 1909,
(17) HOYE & HAMMER. Jour. Amer. Chem. Soc. 20, 757. 1898.
(18) PATERNO & MAZZUCHELLI. Atti. R. Ac. Lincei. (2) 17-428-190.
(19) BRONSTED, *Z Phys. Ch.*, 55, 374, 1906.

La valeur de L calculé d'après cette formule est de 5444 calories, et, mesurée directement par dissolution de 32 gr. de Soufre dans le benzène est de 667 calories, d'où le rapport

$$\frac{7}{667} = 8{,}16$$

qui donne le nombre d'atomes de Soufre contenus dans une molécule. Un calcul semblable effectué avec le choroforme donne 7,74. Ces nombres encadrent donc le nombre 8.

Etant donné la facilité d'ouverture de l'anneau octoatomique dans les solutions, il existe un équilibre entre celui-ci et les molécules octoatomiques linéaires, dipolaires d'après le schéma :



F. — Le Soufre colloïdal.

Depuis plus d'un siècle et demi on sait préparer des suspensions colloïdales du Soufre traversant facilement les filtres ordinaires.

I. — Hydrosols et Organosols. - Leur préparation

Les hydrosols de Soufre ont été préparés pour la première fois par FOURCROY et DELAPORTE (20) par traitement d'une eau sulfureuse avec l'acide nitrique.

WACKENRODER (21) les prépare par réaction entre deux solutions de SO_2 et SH_2.

ENGEL (22) et RAFFO (23) les préparent en décomposant à froid une solution d'Hyposulfite de sodium par l'acide Sulfurique concentré. Plus récemment, EPHRAIM et PIETROWSKY (24) dissolvent le Soufre dans l'Hydrazine qui, par mélange avec l'eau et abaissement du pouvoir solvant de l'Hydrazine, donne une suspension colloïdale.

---

(20) FOURCROY et DELAPORTE, *Ann. Chim.*, 6, 160, 1790.
(21) WACKENRODER, *Archiv. Pharmacie*, 14, 48, 1846.
(22) ENGEL, *C. R.*, 112, 866 — 1891.
(23) RAFFO, *Kolloïd. Z*, 2. 358 — 1908.
(24) EPHRAIM et PIETROWSKY, *Ber.*, 44, 391 — 1911.

Dans tous ces procédés, on se trouve en présence d'hydrosols, le milieu dispersant étant l'eau.

Les organosols ont été moins étudiés et nous intéressent tout particulièrement. V. WEIMARN (25) préparait le Soufre colloïdal en versant une solution de Soufre dans l'alcool éthylique sur de l'eau froide. Les solutions du Soufre dans l'acétone, l'alcool méthylique, la Pyridine, le Glycerol, la Nicotine et, en général, dans tous les solvants organiques du Soufre miscibles avec l'eau donnent par simple mélange avec ce liquide, et par un effet d'abaissement du pouvoir solvant, des suspensions opalescentes de Soufre colloïdal.

2. — Constitution micellaire du Soufre colloïdal

P. BARY (26) a montré que tous les Soufres colloïdaux sont constitués par de longues chaînes linéaires d'atomes de Soufre.

Ces chaînes possèdent deux charges électriques opposées à leurs extrêmités et qui sont neutralisées par fixation d'ions de charge opposée, empruntés au milieu dispersant. Ce phénomène est connu en chimie colloïdale sous le nom de Solvatation.

L'examen optique des suspensions colloïdales, effectué par PIHBLAD (27) montre que dans le cas des solutions très dispersées, à mesure que la dispersion augmente, il y a passage continu de la solution colloïdale à la moléculaire (28).

OTSWALD et AUERBACH, par des expériences de floculation sur l'action des acides, en partant des solutions très dispersées de couleur bleue, observent que la couleur passe progressivement au vert, jaune, orange, rouge et, finalement, du Soufre blanc jaunâtre se précipite.

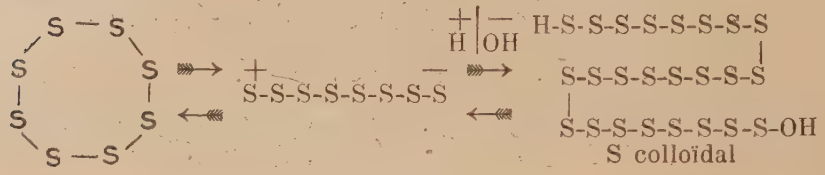
Ces phénomènes de floculation sont dûs à une augmentation de la longueur des chaînes micellaires. ZSIGMONDY a montré, en outre, (29) que les micelles du Soufre possèdent une charge électrique négative due à l'adsortion des ions de l'électrolite. Dans le cas du Soufre de Raffo, cette charge est due à l'adsortion des ions SO_4.

SWEN ODEN a prouvé, en effet, (30) que l'ion $Ba^{\cdot\cdot}$ a le plus grand pouvoir précipitant sur le Soufre colloïdal ce qui se tient en rapport avec la possibilité de donner avec l'ion $SO_4^{=}$ de SO_4 Ba insoluble.

---

(25) V. Weimarn, *Koll. Z.*, 8, 215. — 1911.
(26) P. Barry, *Chimie des Colloïdes.* Dunod., Ed. 20. — 1929.
(27) Pihblard, *Z. Phys. Chem.*, 92, 471. — 1918.
(28) Otswald et Auerbach., *Kollod. Z* 38 — 336. — 1926.
(29) Zsigmondy, *Chimie colloïdale*, Dunod. 255 — 1925.
(30) Swen Oden, *Z. Phys. Chem.*, 78, 682 — 1912.

D'après ces études, on peut donc représenter la formation du Soufre colloïdal en partant du Soufre octoatomique en solution comme suit :



Les chaînes micellaires filiformes sont enroulées en hélicoïde comme un ressort, chaque spire étant formée par un noyau octogonal. (Fig. 1)

3. — Premières observations sur les sols de Soufre très dispersés.

WHÖLER (31) fut le premier à obtenir des suspensions colloïdales colorées. D'après cet auteur, si on mélange une solution concentrée de Cl_3Fe avec 50 à 100 fois son volume de solution saturée de SH_2, le liquide obtenu est d'une couleur bleu profond.

H. SCHIFF (32) ajoute que si une solution de foie de Soufre est additionnée à une solution de Perchlorure de Fer, du Soufre de couleur bleu violacé, est formé tandis que si une solution de Perchlorure de Fer est additionnée sur la solution du foie de Soufre goutte à goutte, la couleur passe du vert au bleu foncé. Cet auteur attribue cette couleur à la formation d'un oxyde de Soufre instable.

A. MULLER et DUBOIS obtiennent la couleur bleue en préparant le Cl_4C suivant la réaction :

$$S_2C + 2\,Cl_2S_2 = Cl_4C + 3\,S_2$$

en présence de Perchlorure de Fer ; avec le Cl_3AC la couleur devient plus foncée et, au contact de Cl_2Cd, elle devient verte.

Mon Maître J. CASARES Gil, Professeur à la Chaire de Chimie Analytique de l'Université de Madrid, obtenait une coloration bleue ou verte (33) en faisant agir sur de l'alcool ethylique pur en ébullition des traces de polysulfure de Potassium ou d'ammonium. Nous avons déjà obtenu ces colorations en 1930, dans son laboratoire.

---

(31) WHOLER, *Liebigs Ann.*, 86, 375. — 1853.
(32) H. SCHIFF, *Liebigs' Ann.*, 115, 68. — 1860.
(33) J. CASARES GIL, *Z. Anal. Chem.*, 33, 55. 1894.

Des colorations analogues ont été obtenues par PATERNO et MAZZUCHELLI (34). D'après ces auteurs, lorsque l'alcool à 95° est mélangé à des traces de Polysulfures, il se produit un corps bleu. En employant de plus grandes quantités, le produit devient vert, mais seulement si on chauffe l'alcool. La réaction est moins frappante si l'on emploie le Polysulfure de Potassium ou de Sodium que s'il s'agit d'un polysulfure d'ammonium, mais, dans les deux cas, la coloration est seulement transitoire.

Ces auteurs ont indiqué aussi (35) des colorations produites au sein des solvants basiques, miscibles avec l'eau, tels que la Pyridine, l'ethylamine et l'allylamine. Le glycerol a été signalé par V. WEIMARN ainsi que l'éthylène-glicol, l'alcool propilyque et isobutylique, comme milieux favorables au développement de ces réactions.

Il nous serait impossible, dans ces courtes pages de résumer la grande quantité d'observations effectuées depuis près d'un siècle sur ce sujet. Des explications très diverses ont été données sur les causes qui produisent ces colorations. Wo OTSWALD et AUERBACH, par des mesures cryoscopiques faites sur des solutions bleues obtenues dans l'acide pyrosulfurique, pensent se trouver en présence des molécules diatomiques du Soufre. ORLOFF maintient que ces colorations sont dues à une modification bleue très instable du Soufre.

D'autres auteurs ont suggéré qu'étant donné l'analogie qui existe entre l'obtention du Soufre bleu en oxydant le SH_2 par le Cl_3Fe, et l'obtention de l'ozone par oxydation de l'eau avec le Fluor, les molécules de Soufre bleu doivent avoir la formule S_3 et ce corps hypothétique a été appelé Thyozone. L'analogie est très faible et PATERNO et MAZZUCHELLI font remarquer que les propriétés du Soufre bleu et de l'ozone ne sont pas analogues.

HOFFMANN (36) pense que ces colorations sont dues simplement à la présence de traces de Soufre colloïdal et que les variations de couleur dépendent du degré de dispersion des particules. Comme nous le voyons, l'explication donnée à la formation de ces colorations est très variable et il n'existe pas un critère unanime à ce sujet.

4. — Une image actuelle des micelles du Soufre colloïdal.

L'étude des spectres de difraction aux raxons X des corps colloïdaux elastomères, tels que le caoutchouc, permet de conclure que ces corps sont constitués par un ensemble de molécules filiformes enroulées et mêlées les unes aux autres.

---

(34) PATERNO et MAZZUCHELLI, *Gaz. Chim. Ital.*, 381, 1229. — 1908.
(35) PATERNO et MAZZUCHELLI, *Atti. Academ. Lincei.*, 5, 16 i, 465. — 1907.
(36) HOFFMANN, *Kolloïd. Z.* 10, 275. — 1912.

On pourrait les comparer à un enchevêtrement de ressorts possédant un degré assez élevé de déformabilité, comme les vrilles de vigne par exemple. Cette constitution explique l'élasticité du Soufre amorphe et la plasticité du Soufre colloïdal de Raffo.

En effet, si l'on soumet cet ensemble à une faible traction, la légère élasticité des vrilles va tendre à les ramener à leur position primitive et à les faire enrouler sur elles-mêmes. Chaque spire de la vrille doit être formée d'un noyau octogonal ouvert qui a tendance à se fermer pour donner des molécules octogonales cristallines.

Cela explique la tendance à la cristallisation ou formation de Soufre rhombique ordinaire, tant dans le Soufre amorphe que dans le Soufre colloïdal (Fig. 1.)

Fig. 1

CHAPITRE II

1. — La formation du Soufre colloïdal en présence des solutions alcalines.

Quand on essaie d'obtenir du Soufre colloïdal par la méthode de Von WEIMARN, c'est-à-dire par simple mélange avec de l'eau distillée des solutions de Soufre dans certains solvants organiques (alcool méthylique, acétone, alcool éthylique etc...) mais en introduisant un facteur nouveau dans la réaction sous forme d'une solution très concentrée de Soufre ou Potasse (50° Bé) qui n'est pas miscible avec ses solutions, on n'obtient pas toujours la formation du Soufre colloïdal en suspension opalescente, mais parfois, des phénomènes très intéressants se produisent qui consistent en la formation des colorations dans la couche du solvant.

Si on ajoute de l'eau distillée à une solution de Soufre dans l'acool méthylique en présence de la potasse caustique, on obtient une suspension opalescente comme dans la méthode de WEIMARN, sans que la solution d'alcali caustique semble jouer aucun rôle.

Si on opère avec l'alcool éthylique, on obtient une coloration jaunâtre dans la zone de contact de l'alcali qui passe par agitation à la couche alcoolique laquelle prend une coloration jaune citron qui disparaît au bout de quelques minutes.

Les solutions du Soufre dans les solvants non miscibles avec l'eau, comme le Sulfure de Carbone, le Chloroforme, Toluol, Benzol, etc.., ne donnent pas du Soufre colloïdal au contact de l'eau et, par conséquent, ne donnent aucune sorte de réaction avec les solutions alcalines.

Réactions colorées au sein de l'Acétone.

On trouve, que les solutions du Soufre dans l'acétone, donnent des réactions très intenses et belles, au contact des alcalis. Ces colorations sont instables et floculent fatalement vers la dispersion opalescente plus stable. Certaines colorations, comme le vert, peuvent être rendues stables pendant un temps suffisamment long pour permettre d'étudier l'origine de ces colorations.

Une forme simple d'opérer qui montre que la présence du Soufre colloïdal est condition *sine quæ non* de la production de cette réaction, est la suivante. On place dans un tube à essai (Fig.2) 2 à 3 cm3 de solution saturée de Soufre dans l'acétone. On introau fond du tube en se servant d'une pipette 2 cm3 de solution de potasse caustique pure à 50° Bé, en prenant soin de ne pas mêlanger les solutions.

Fig. 2

Rien ne se passe dans la surface de contact alcali-acétone. Ajoutons maintenant quelques gouttes d'eau distillée à l'aide d'une pipette, de façon à ce que l'eau tombe dans la surface de contact alcali-acétone. On obtient la formation d'un anneau vert-brunâtre qui, en secouant le tube, se disperse dans la couche d'acétone et lui donne, au bout de quelques instants, une belle coloration verte.

On remarque que la présence d'eau est indispensable pour le déclanchement de la réaction parce que c'est elle qui donne lieu à la formation du Soufre colloïdal par abaissement du pouvoir solvant de l'acétone. L'action de l'alcali s'explique par un effet de solvatation des chaînes micellaires par les ions K+ et OH—, comme nous le montrerons plus tard.

Analyse Optique

L'examen optique de la couche d'acétone après la réaction montre l'hétérogénéité de la solution et confirme l'idée de la formation de Soufre colloïdal.

L'examen est pratiqué dans une chambre noire. Un faisceau de lumière blanche parallèle (faisceau de FARADAY-TYNDALL) est projeté sur un petit cube rectangulaire en verre Pyrex contenant l'acétone On peut observer un effet TYNDALL remarquable.

La Solution de Soufre dans l'acétone se montre tout d'abord optiquement vide avant la réaction. Toutefois on remarque la présence de poussières cristallines présentes aussi dans l'acétone pur du commerce. On ne peut éliminer ces poussières que par ultrafiltration. On constate que l'effet TYNDALL devient plus intense à mesure que la solution perd sa couleur, phénomène produit par grandissement micellaire ou floculation.

Electrophorèse.

On peut réussir une belle expérience d'électrophorèse en opérant avec un tube en **U** (Fig 3) ou l'on place la suspension colloïdale sous une couche incolore d'acétone saturé de Soufre. On opère de façon à avoir la même hauteur de couleur dans les deux branches. On enfonce dans la couche incolore supérieure de chaque branche respectivement un fil de Plaline enroulé en spirale qui sert d'anode et un fil de Platine enroulé qui sert de cathode. Avec une tension de 49 volts, on observe une migration très nette au début vers le pôle positif. Après 15 minutes, le déplacement est de $5\ ^{m}/_{m}$. Pendant les 15 minutes suivantes le déplacement est de $3^{m}/_{m}$. La coloration à l'anode est plus intense qu'à la cathode après 35 minutes d'expérience. (x)

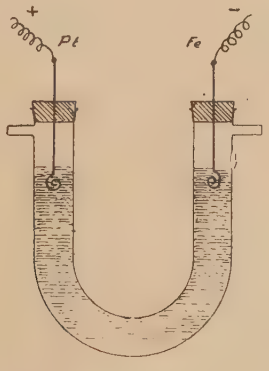


Fig. 3

A la fin de l'expérience, le tube se présente comme suit : cathode, zone incolore, zone jaune clair, zone vert clair, ensuite, branche anodique zone vert plus foncé, zone jaune peu acquise et zone jaunâtre plus claire. Si l'anode est enfoncé dans la zone verte, le liquide devient jaune clair à son contact au bout de 4 minutes. (Action de floculation par décharge des particules de colloïde.)

(*) Expérience vérifiée au poste central de la S. P. A. (Lannemezan) en collaboration avec M. A. Gancberg, ingénieur-chimiste.

Etude de la dispersion verte :

La dispersion verte obtenue est instable, elle évolue et devient de plus en plus pâle et finit, au bout de 15 à 20 minutes, par être remplacée par une coloration jaunâtre qui continue l'évolution à son tour et au bout de quelques heures, la solution devient incolore et opalescente.

En opérant avec des solutions acétoniques de Soufre très diluées, la coloration obtenue est bleuâtre et disparaît au bout de quelques secondes.

A la fin de la réaction les solutions jaunes ou opalescentes ne donnent pas la réaction au nitroprusiate de Potasse, preuve de l'absence des sulfures.

I. — Action de l'Oxygène

L'azote pur n'a pas d'action sur le colloïde ; par contre, au contact de l'air l'oxygène est absorbé et la couleur disparaît plus rapidement. En faisant barboter de l'oxygène pur à travers le dispersion, la couleur verte disparaît presque instantanément.

Cette absorbtion qui donne lieu à la formation de traces d'hyposulfites peut être mise en évidence en se servant de deux ampoules à robinet (Fig. 4) munies de deux petits manomètres gradués au dixième de cm3. L'Ampoule A sert de témoin. Le colloïde est formé en B avec l'acétone saturé de Soufre et la Soude caustique à 25° Bé ; on agite jusqu'au moment où l'anneau vert-brunâtre ne se forme plus. L'excès de Soude est vidé, ainsi qu'une partie de la suspension, jusqu'au trait de jauge (6 cm3).

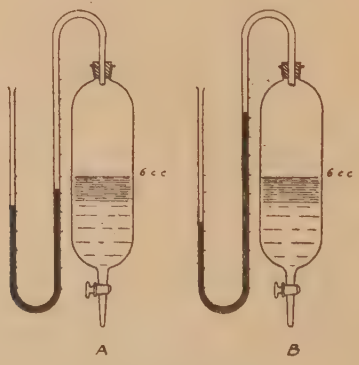


Fig. 4

On opère d'une façon analogue dans l'ampoule A, mais avec de l'acétone pur. Les deux ampoules sont placées dans une boîte maintenue à une température uniforme. La lecture des manomètres est faite au bout de 12 heures.

Le résultat des deux expériences est résumé dans le tableau ci-dessous :

Expérience	Température	Amp. A	Amp. B	Différenec absorption	Pression m/m	O2 absorbé o°760 m/m	Soufre en 6 cc.	O2 absorbé en poids
1	17°	+ 0,06	0,40	+ 0,46	691	0,434	0,0021 gr.	0,00642 gr.
2	17°	+ 0,06	0,44	+ 0,50	691	0,471	0,0021 gr.	

Action des Acides.

Quelques gouttes d'un acide minéral (Nitrique, Chlorydrique ou Sulfurique) font disparaître instantanément la couleur. Avec un acide très dilué comme l'acide acétique au dixième, ajouté goutte à goutte, la coloration passe successivement, au jaune, jaune clair, rougeâtre et incolore. Ces expériences rappellent celles effectuées par OTSWALD et AUERBACH (37). Ces auteurs traitent des hydrosols bleus du Soufre par l'acide sulfurique dilué, la coloration vire au vert puis au jaune, à l'orange et au rouge. C'est assez fidèlement ce que nous avons observé dans nos suspensions.

Conditions de la réaction.

Des expériences indiquées, on peut tirer la conclusion que les meilleures conditions pour retarder l'évolution du colloïde sont d'empêcher l'action de l'oxygène de l'air et d'éviter un excès d'alcali. On peut obtenir ces conditions avec deux ampoules accolées (Fig. 5) munies de robinets. Le colloïde est obtenu en A, on coule

Fig. 5

(37) OTSWALD et AUERBACH, *Kolloïd. Z.*, 38, 336. — 1926.

l'excès de Soude et la suspension passe à B, les deux robinets limitent en B une suspension d'un vert pur qui dure plusieurs heures si l'expérience a été bien conduite.

Tous les alcalis dilués donnent la réaction : la potasse et la Soude caustique, l'ammoniaque, les carbones alcalins, etc...

Pour effectuer l'étude photométrique du colloïde, des solutions diaphanes et homogènes sont nécessaires. On opère avec une cuve cylindrique en verre Pyrex à faces parallèles (Fig 6) de 12 cm3 de capacité. On introduit 10 cm3 de la solution à analyser plus 2 cm3 d'alcool absolu. On agite pour homogénéiser et on ajoute 5 gouttes d'un réactif composé d'une solution à 1 % de potasse caustique pure dans l'alcool méthylique. C'est ce réactif qui nous a donné les meilleurs résultats.

Fig. 6

La présence d'alcool absolu est nécessaire pour empêcher la précipitation de la potasse au contact de l'acétone et éviter que le liquide ne se trouble. L'alcool méthylique, plus mauvais solvant du Soufre que l'acétone a une action d'abaissement du pouvoir solvant sur l'acétone, très proche de l'eau distillée.

Avec un peu de pratique, on peut réussir une expérience très instructive qui renseigne bien sur les divers états de dispersion du Soufre dans l'acétone.

On prend 6 tubes a essai de 20 m/m de diamètre intérieur et 8 cm de longueur (Fig. 7).

On emploie une solution saturée de Soufre dans l'acétone, et un réactif ou solution de Potasse pure dans l'alcool méthylique à deux concentrations, l'une à 1 % et l'autre à 15 %.

TUBE I. — Solution saturée de Soufre élémentaire dans l'acétone (15 cm3) solution incolore, présence des molécules S_8.

TUBE II. — Cétosol bleu, dispersion d'amicrons de Soufre, sous forme de chaînes de faible longueur, très proches de l'état moléculaire. On l'obtient avec 20 gouttes de solution saturée, plus 2cc. d'alcool absolu, plus 13,5 cc d'acétone pur. On traite avec 10 gouttes de réactif dilué (1 %).

TUBE III. — Cétosol vert, amicrons plus longs que dans le précédent. On l'obtient avec 2 cc. d'alcool absolu plus 10 cc. d'acétone pur, plus 4 cc. de solution saturée. On précipite par 10 gouttes de réactif dilué, 1 %.

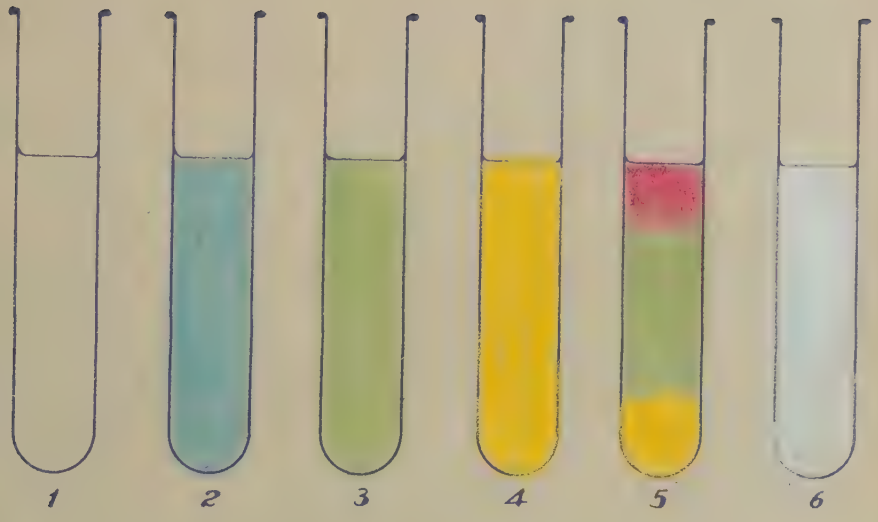


Fig. 7

Une solution du Soufre dans l'acétone (tube 1) diluée convenablement (tube 2 à 6) donne, avec un réactif alcalin, cinq états de dispersion colloïdale, qui s'étalent du bleu à l'opalescent, la couleur dépendant de la grosseur des particules. Le premier (tube 2) très proche de l'état moléculaire, le dernier (tube 6) suspension grossière qui, après repos, dépose même du Soufre libre élémentaire.

TUBE IV. — Cétosol jaune, obtenu avec 7 cc. de solution saturée de Soufre, 7 cc. de réactif dilué (1%) plus 2 cc d'alcool absolu. Amicrons et Submicrons d'une longueur de 25 μμ environ.

TUBE V. — Cétosol rouge. Submicrons de 90 μμ environ presque toujours accompagnés du cétosol vert duquel dérive le cétosol rouge par floculation.

On l'obtient avec 2 cc d'alcool absolu, plus 8 gouttes réactif à 15 %, plus 0,5 cc d'acétone pur, plus 14 cc de solution saturée versée lentement. Au bout de 7 à 8 minutes, on obtient trois zones bien délimitées, une supérieure rouge brique, une autre au-dessous verte et, au fond, une zone jaune. (expérience assez difficile à réussir).

TUBE VI. — Suspension opalescente ; dispersion grossière obtenue par simple mélange de 5 cm3 de solution saturée avec 9 cm3 d'eau distillée (méthode de Von WEIMARN). Submicrons de 210 μμ environ. La grosseur indiquée des particules ne signifie qu'un ordre de grandeur. SWEN ODEN (38) a été le premier à la déterminer par l'examen optique des suspensions après précipitation fractionnée par des électrolites. Il indique ces chiffres par des suspensions à couleur différente qui, d'après lui, sont assez incertaines.

Cette belle réaction peut être utilisée comme expérience de cours.

Il est à remarquer que le fait est assez rare en chimie, de pouvoir réaliser des variations de couleur aussi notables, uniquement suivant le changement de concentration des deux seules solutions réagissantes.

Interférences.

La présence des traces de certains corps dans la solution acétomique du Soufre gêne ou inhibe les réactions colloïdales, par exemple : traces d'hydrocarbures saturés de sulfure de carbone, de chloroforme, de thyourée, de trichlorétylène, etc. C'est pour cette raison que les extraits sulfocarboniques ou trichlorétyléniques ont besoin d'être soigneusement évaporés.

Dans les pétroles, nous verrons qu'une des difficultés de généralisation de la méthode à tous les distillats est due à l'impossibilité d'éliminer par évaporation à 80-100° les hydrocarbures de haut point d'ébullition.

Certains ions métalliques comme le Fer et le calcium gênent aussi lorsqu'il en existe de trop grandes quantités. On peut parer

---

(38) SWEN ODEN, *Z. f. Phys. Chem.*, 78, 682, — 1912.

à cet inconvénient en faisant passer les solutions sulfocarboniques à travers le noir animal, l'immense majorité des composés ou ions gênants sont fixés par le charbon ; le Soufre en solution n'est pas fixé.

Solubilité du Soufre dans l'acétone.

Le Soufre orthorhombique, ou Soufre α, forme la plus courante dans les laboratoires est très peu soluble dans l'acétone et la dissolution se fait lentement.

W. EIDMAN fut le premier en 1899 à montrer que le Soufre est soluble dans l'acétone et W. HERZT et M. KNOCH (39) trouvent que 1000 gr. d'acétone pur dissolvent 650 mgr. de Soufre à 25°. L'acétone de richesse 95, 3, 98, 6 et 85, 3 % dissout respectivement 450, 330 et 253 mgr de Soufre à 25°.

Nous avons trouvé pratiquement pour l'acétone pur à 15° un pouvoir solvant de 350 mgr de Soufre par 1000 cm3 de solvant.

(39) H. HERTZ et M. KNOCH, *Z. Anorg. Chimie*, 45, 263 — 1905.

CHAPITRE III

I. — Etude Photométrique

Nous avons indiqué que l'intensité des colorations est fonction de la concentration. Etant donné l'instabilité du colloïde, la coloration du milieu atteint d'abord rapidement un maximum qui peut après décroître lentement jusqu'à décoloration. L'étude photométrique correcte doit se faire avec un photomètre enregistreur à cellule. Mais avec un peu de pratique on peut aussi utiliser les colorimètres photo-électriques courants en ayant soin de déterminer les maxima de densité optique pour l'établissement des courbes.

Nous utilisons l'électrophotomètre Meunier (x) qui est un colorimètre photo-électrique à double cellule. Avec cet appareil, on peut mesurer directement le rapport entre la lumière incidente Io et la lumière transmise I par le milieu absorbant. On peut donc pratiquer la colorimétrie dite absolue.

Le schéma de montage de cet appareil est représenté sur la fig. 8. Il est composé de deux cellules (w1 et w2) photo-électriques au Selenium du type dit à couche d'arrêt ou photo-voltaïques montées en opposition.

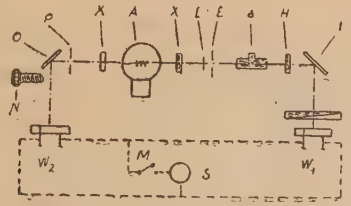


Fig. 8

Chacune d'elles reçoit sur la même partie de sa surface sensible un éclairement qui est maintenu constant pendant toute la durée de la mesure. Les variations du flux lumineux excitateur, s'ils se produisent pendant la mesure, ont la même intensité sur les deux cellules et les effets se neutralisent.

(*) Construit par Jobin et Yvon.

Les circuits électriques demeurent fixes. La compensation des absorptions lumineuses contrôlée par un galvanomètre très sensible s'effectue par le déplacement d'un coin gris neutre photométrique.

Il y a beaucoup d'intérêt à alimenter le circuit avec une batterie d'accumulateurs de 6 volts. Dans ces conditions, l'appareil n'a pratiquement pas d'inertie et le spot reste absolument fixe pendant les mesures. Sous courant alternatif, les variations du secteur sont toujours gênantes et l'inertie de l'appareil est parfois si grande que son utilisation pour cette sorte de mesures rapides devient impossible.

2. — Densité Optique

On sait que la densité optique d'un milieu traversé par un flux lumineux est le logarithme vulgaire du rapport de la lumière incidente Io à la lumière transmise I donc :

$$d = \log. \frac{Io}{I}$$

D'après cette formule, si l'on donne à Io la valeur 100, on trouve qu'à des densités optiques de 2, 1, 0,6 et 0,3 correspondant respectivement des transmissions de 1, 10, 25 et 50 % de la lumière incidente.

3. — Titrage Colorimétrique

Les solutions de Soufre dans l'acétone pur ne dépassent pas la concentration de 200 γ de Soufre par 10 cm3 de solution donnent des densités optiques de l'ordre de 0,36, ce qui correspond à une transmission de 50 % environ de la lumière incidente.

On travaille avec l'écran jaune complémentaire des colorations vertes obtenues. C'est précisément dans cette zone qué les cellules photoélectriques au selenium ont la plus grande sensibilité. La technique employée a été indiquée plus haut.

On note la coloration initiale dite coloration de base que peut présenter les solutions d'acétone avant d'ajouter le réactif et que l'on retranche de la densité optique obtenue.

Deux mesures sont nécessaires pour établir avec exactitude la densité optique. Etant donné la rapidité d'évolution du colloïde, la première mesure est toujours un peu incertaine mais renseigne sur la région où il faut placer le spot avant d'ajouter le réactif, pour effectuer la deuxième mesure.

4. — Evolution du Colloïde

L'étude photométrique de la densité optique du milieu en fonction du temps écoulé à partir du moment où l'on fait agir le réactif donne le diagramme représenté sur la fig. 9. La densité optique atteint son maximum au bout de 4 à 7 secondes, reste stable pendant 3 à 5 secondes et décroît lentement jusqu'à détoloration. Le liquide reste opalescent et l'absorption finale correspond à l'absorption d'une suspension colloïdale de Weimarn, de la même concentration initiale.

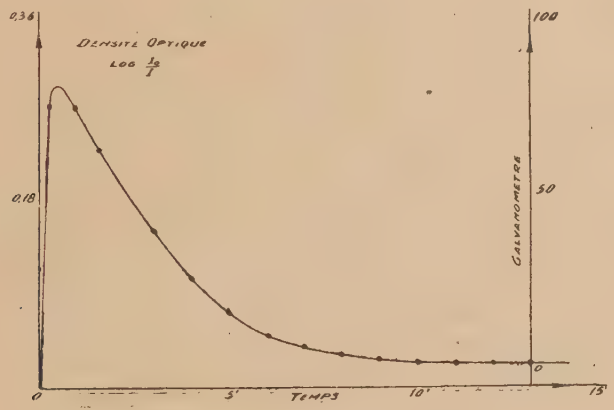


Fig. 9

La courbe de la figure 9 a été établie pour une solution à 150 γ de Soufre par 10 cm3 d'acétone.

5. — Rapport Densité Optique Concentration

Si l'on porte sur deux axes les maxima de densité optique obtenus pour une série de solutions de plus en plus concentrées, le diagramme obtenu est représenté sur la figure 10.

On constate que le rapport densité optique-concentration ne suit pas exactement la loi de Lambert-Beer, la courbe représentative de ce rapport est logarithmique et s'aplatit considérablement au-delà des concentrations supérieures à 200 γ de Soufre pour 10 cm3 de solution.

0,72
Log $\frac{I_0}{I}$
0,54
0,36
0,18
0
Densité Optique
200
150
100
50
0
Galvanomètre
Concentration (en γ de soufre par 10cm³ de solution)
150
300
450

Fig. 10

CHAPITRE IV

Applications Pratiques

Les ouvrages classiques (40) et aussi les plus modernes (41) ne signalent d'autres réactions du soufre libre élémentaire que celles déjà connues et que nous rappelerons brièvement :

a) Combustion du Soufre et détection du SO^2 formé qui a des propriétés très caractéristiques.

b) Oxydation avec l'acide nitrique fumant ou l'eau régale et détection de l'acide sulfurique formé avec le Chlorure de Baryum.

c) Fusion avec la Soude, la Potasse ou un Carbonate alcalin et détection des Sulfures formés avec le Nitroprusiate de Potassium où la lame d'argent (tache noire).

Pour le dosage, la réaction b est surtout la plus utilisée ; elle ne peut pas être appliquée dans une technique microanalytique, à moins d'opérer par turbidimétrie qui, en général est d'une technique longue et peu précise.

La détermination directe du Soufre libre élémentaire se pratique presque toujours par séparation avec le Sulfure de Carbone et pesée après l'évaporation du solvant. La technique classique décrite dans tous les ouvrages, même les plus modernes (42) est la suivante :

La substance pulvérisée, placée dans une capsule, est laissée jusqu'à poids constant dans l'étuve à 100° pour éliminer l'eau. Le traitement par le Sulfure de carbone se fait dans un tube de verre de 15-20 m/m de longueur, terminée par une pointe effilée ouverte. On place au fond un tampon d'ouate légèrement comprimé, sur le tampon on verse quelques grammes de noir animal sec passant au tamis 50 ; un léger tampon de coton maintient le noir et le sépare du produit à analyser qui est placé au-dessus.

---

(40) TREADWELL, *Chimie Analytique*, I, 336. — 1920.
(41) DELABY et GAUTIER, *Analyse minérale*, 119. — 1940.
(42) A. SANFOURCHE, *Le Contrôle analytique dans l'Industrie chimique minérale*, 115. — 1936.

Sous le tube maintenu vertical, on place un bécher taré de 100 cm³ et on procède à la dissolution par affusions successives de 15 en 15 cm³, de Sulfure de Carbone, vérifié exempt de Soufre, au moyen d'une pisette à jet assez fin. La dissolution de Soufre est rapide et 5 à 6 lavages suffisent à l'épuisement, dont on s'assure d'ailleurs en évaporant sur un verre de montre quelques gouttes de liquide filtré. Le noir retient les goudrons et matières colorantes et la dissolution passe incolore.

L'épuisement terminé, on évapore le Sulfure de Carbone à l'air libre loin de toute flamme et de préférence sur un petit réchaud électrique ne dépassant pas 80°, ou bien au bain-marie et on termine par une dessication à 80°. On pèse ensuite le becher.

Cette technique, sanctionnée par une longue pratique est irréprochable. Mais, si la quantité de Soufre présent et séparé par le Sulfure de carbone est seulement de l'ordre de quelques microgrammes, la présence du becher ne permettra pas de conclure à la présence de Soufre dans le produit.

A partir de ce point, et comme complément de la méthode classique, nous pouvons employer la méthode photométrique. Le résidu, en apparence nul, est traité à plusieurs reprises par quelques cm³ d'acétone bouillante qu'on verse dans un tube de Nesler gradué ou dans un petit ballon jaugé de 25 cm³, en filtrant à travers un bout de coton comprimé, placé dans un petit entonnoir et on remplit jusqu'au trait de jauge. Sur 5 cm³ de cette solution, on peut pratiquer l'essai qualitatif et sur les 20 restants, deux déterminations au photomètre, suivant la technique indiquée plus haut.

La solution ne doit pas contenir plus de 150 γ de Soufre par 10 cm³ et si elle est plus concentrée on doit la diluer avec de l'acétone pur.

Avec la densité optique obtenue on détermine la concentration en γ de Soufre avec la courbe d'étalonnage de la figure 11. Cette courbe obtenue avec des solutions de concentration exactement con-

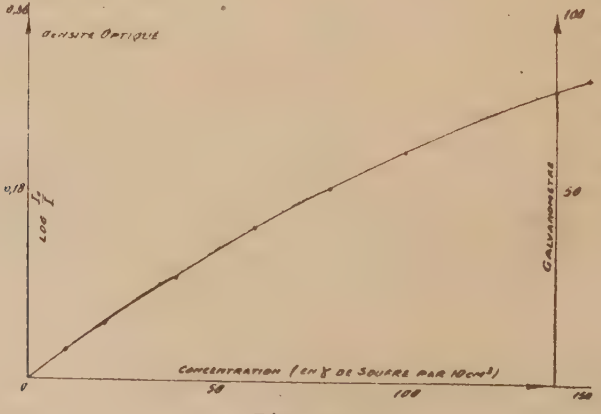


Fig. 11

nue, ne doit pas dépasser la concentration de 200 γ de Soufre par 10 cm^3. Au delà, la courbe s'aplatit et la détermination perd de sa précision.

De légères modifications de la technique classique nous ont été conseillées par la pratique. Nous préférons faire l'épuisement du produit en utilisant l'extracteur de Kumagawa, ou, si la quantité de produit à analyser est très petite, on utilise le micro-Kumagawa (**). Ce procédé évite l'emploi de grandes quantités de solvant et, de plus, l'épuisement avec le solvant bouillant est très rapide et sûr (fig. 12).

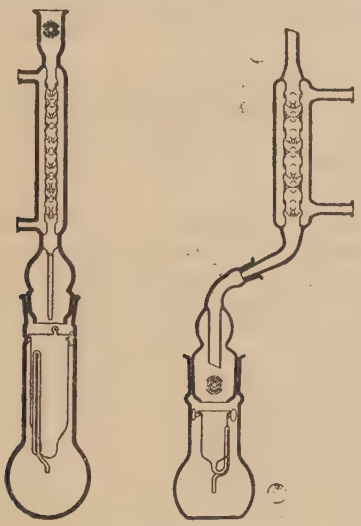


Fig. 12

Il est très intéressant de débarasser les solutions sulfocarboniques de la présence des colorants ou ions gênants qui peuvent interférer. On utilise, comme nous l'avons dit plus haut, le noir animal lavé au Sufure de Carbone avant et après le passage de la solution (*).

Dans un travail très récent (43) L. Peyron décrit une méthode de détermination du Soufre libre par dissolution avec la Pyridine et précipitation par la méthode de Von Weimarn sous forme de suspension opalescente, c'est-à-dire en mélangeant avec de l'eau distillée, l'opalescence est comparée au nephelomètre avec des solutions étalons.

La méthode qui d'après l'auteur est précise et rapide, présente cependant l'inconvénient d'un manque de spécifité. En effet, une

---

(*) Nous employons le noir thermique dit « bouchon » de la S. P. A. à Lannemezan (H.-P.), calciné à 800° et rganulé au tamis 40. Ce noir s'avère un excellent décolorant et nous a rendu de très bons services.

(**) Construites par la maison Pyrex.

(43) L. Peyron, *Bull. Soc. Chim.*, mars-avril 1948, p. 483.

foule de produits minéraux et organiques solubles dans la Pyridine précipitent aussi sous forme opalescente par mélange de leurs solutions dans la Pyridine avec de l'eau distillée.

Les Solvants

On sait que le meilleur solvant du Soufre est le Sulfure de Carbone. Il dépasse de loin en pouvoir de dissolution tous les autres solvants connus.

Les inconvénients qui empêchent parfois son utilisation sont sa grande inflammabilité et son bas point d'ébullition. En outre, il ne dissout pas le Soufre amorphe présent dans certains produits et il est toujours souillé par des quantités parfois assez importantes de Soufre libre ce qui exige une rectification très soignée.

Le Trichlorétylène dont le point d'ébullition est 87° est un assez bon solvant du Soufre (1,6 %). Il n'est pas inflammable et se purifie facilement. C'est le solvant de choix pour le traitement des eaux minérales sulfureuses qui émergent parfois à des températures de 78°. Il est utile également pour d'autres extractions.

Certains produits, comme les hyposulfites peuvent être extraits directement par l'acétone bouillante dans un appareil de Kumagawa.

Pour les matériaux qui renferment du Soufre amorphe, l'extraction à la Pyridine est nécessaire.

Chaque analyse doit conseiller le choix du solvant le plus approprié.

Parmi les nombreux exemples où la technique peut être appliquée, nous en avons choisi quelques-uns où la détermination du Soufre est intéressante.

I. — Produits Chimiques

Un grand nombre de composés chimiques dérivés du Soufre que l'on présente comme chimiquement purs dans le commerce, par exemple, les sulfures, polysulfures, hyposulfites, etc, se trouvent presque toujours souillés par de petites quantités de Soufre libre. C'est en déterminant cette quantité que l'on peut avoir un idée de leur degré de pureté et du soin avec lequel ils ont été préparés.

Nous avons opéré sur deux échantillons d'hyposulfites de Sodium et d'Ammonium du commerce portant l'étiquette « pur » ou « purifié », bien cristallisés, de la marque bien connue « Rhône-Poulenc ».

Hypsulfite de Sodium. – Cristalisé $S_2 O_3 Na_2$, $5 H_2 O$.

Quelques grammes du produit commercial bien cristallisé sont séchés pendant plusieurs jours dans un dessicateur (*) à acide sulfurique, rempli d'azote pur ; 5 grammes du produit sec pulvérisé et passé au tamis 350 sont épuisés dans un extracteur de Kumagawa par 50 cm^3 de Sulfure de Carbone pur. On filtre sur un petit tube à pointe effilée ouverte, contenant quelques grammes de noir animal granulé 40 et lavé préalablement au Sulfure de Carbone. On lave le ballon de l'extracteur et le tube effilé à plusieurs reprises, et les extraits sulfocarboniques placés dans une capsule Pyrex sont évaporés au bain-marie d'abord et séchés ensuite à l'étuve à 80° pendant 2 heures. Le résidu est traité 4 fois avec 5cm^3 d'acétone bouillante que l'on verse dans un tube gradué. On complète à 20 cm^3 avec de l'acétone pure après refroidissement et on mesure la densité optique suivant la méthode indiquée plus haut. On trouve 12,4 mgr. de Soufre libre par 100 gr. de produit.

Sur les conseils de M. le Pr CAPDECOMME, nous avons pratiqué, sur le produit, une série de cristallisations fractionnées dans le but de déterminer le degré de pureté qu'il est possible d'atteindre. Chaque cristallisation est effectuée sur la fraction précédente ; on part de solutions saturées à froid et filtrées sur papier. Les résultats sont résumés sur le tableau ci-dessous :

Analyse	Produit	Quantité traitée	Solvant S_2 C.	Sol. Acétone	γ trouvé par 10 cm^3	mgr. S par 100 gr.
1	$S_2 O_3 Na_2$ 5 H_2 O Rhône	5 gr.	50 cc.	100 cc	62	12,4
2	$S_2 O_3 Na_2$ 1re crist.	10 gr.	50 cc.	100 cc	24	2,4
3	$S_2 O_3 Na_2$ 2me »	10 gr.	50 cc.	100 cc	13	1.3
4	$S_2 O_3 Na_2$ 3me »	10 gr.	50 cc.	100 cc	15	1,5

Les cristallisations suivantes ne donnent pas d'améliorations notables.

(*) Les hyposulfites ne peuvent pas être desséchés à l'étuve, car vers 60°, ils fondent dans leur eau de cristallisation et se décomposent.

Hyposulfite d'Amonium Cristallisé $S_2 O_3 (NH_4)_2 5H_2 O$

Le tableau ci-dessous résume les résultats obtenus à partir d'un échantillon Rhône-Poulenc dit « purifié » :

Analyse	PRODUIT	Quantité traitée	Solvant $S_2 C$	Solution Acétone	γ Trouvé par 10 cc.	mgr. de Soufre par 100 gr.
1	$S_2 O_3 (NH_4) 5H_2O$ Rhône	1 gr.	30 cc.	**100 cc**	260	260
2	$S_2O_3 NH_4)$ 1re crit.	1 gr.	30 cc.	**100 cc**	251	251
3	$S_2O_3 (NH_4)$ 2me crist.	1 gr.	30 cc.	**100 cc**	256	256

On constate que les hyposulfites subissent pendant leur cristallisation, même très soignée, une décomposition qui donne lieu à la séparation du Soufre libre. Cette décomposition, faible pour l'hyposulfite de Sodium est très accentuée pour l'Hyposulfite d'Ammonium, surtout si l'on opère avec des solutions saturées à chaud. Dans le cas de l'Hyposulfite d'Ammonium, les cristallisations fractionnées ne donnent pas un produit supérieur à celui du commerce.

Cette décompositions s'explique par un effet d'oxydation par l'oxygène de l'air pendant la cristallisation, d'après l'équation :

$$S_2O_3 Na_2 + O = SO_4 Na_2 + S.$$

On peut conclure que les meilleures conditions pour une bonne cristallisation en ce qui concerne les hyposulfites, sont remplies en partant de solutions saturées à froid (en utilisant l'eau distillée bouillie) et laissées en repos sous vide ou dans une atmosphère d'Azote.

Il est possible de détecter la présence du Soufre dans beaucoup d'autres produits chimiques, ex. : le bleu outremer, la Thyourée, les Polysulfures du commerce qui donnent toujours des réactions fortement positives.

2. — Minerais

Un grand nombre de minerais et pierres météoriques présentent des traces et parfois des quantités assez importantes de Soufre libre.

La présence du Soufre libre n'est pas nécessairement liée à celle du Soufre combiné. C'est ainsi que sur quelques échantillons de Pyrites, Gypses et Galènes de la collection de M. le Professeur CAPDECOMME, la détection a donné un résultat négatif :

MINERAI	ORIGINE	Réaction colloïdale	mgr de Soufre par 100 gr.
Galène	Peyrebrune	négative	0
Pyrite avec Quartz et Dolomie	Itxassoum (B.-P.)	négative	0
Pyrite	St-Jean de Jane	négative	0
Gypse	Puycasquier (Gers)	négative	0
Gypse	Ste Radegonde	négative	0

1. — Charbons

La question nous a été posée par M. CAPDECOMME. Il s'agit de déterminer sous quelle forme se trouve le Soufre dans une série de charbons d'âges différents.

Les résultats sont résumés dans le tableau ci-dessous :

Analyse	CHARBON	ORIGINE	REACTION	mgr. de Soufre par 100 gr
1	Antrhacite	Thuelles	positive	7,5
2	Antrhacite	Bordeaux	positive	12,6
3	Antrhacite	Marseille	positive	8,7
4	Houille demi-gras .	Maguire	négative	0
5	Houille gras . . .	Ponts Neufs	négative	0
6	Houille	Carmaux	négative	0

Il semble possible de déduire de ces premiers essais que tout le Soufre contenu dans les charbons jeunes comme les houilles, se trouve sous forme de composés organiques.

Pour les lignites, en 1820, déjà Boussingault (44), signale dans une lettre adressée à son camarade de l'Ecole des Mines Jules Benoît, que le Soufre contenu dans le lignite de Lobsam (Alsace), « se trouve dans une proportion plus grande que celle correspondant au fer pour former le pyrite, ce Soufre se présente sous forme de composés organiques dans le bitume. »

La présence de Soufre libre dans les anthracites peut s'expliquer par des phénomènes de cracking, ces charbons ayant été soumis à des températures supérieures à celles subies par les autres variétés de charbons.

Ce fait, s'il peut se confirmer par des essais méthodiques, est un appui sérieux à la théorie de M. CAPDECOMME sur l'évolution des charbons.

Des phénomènes analogues se produisent pendant la distillation de la houille, le Soufre libre provenant du cracking des composés sulfurés est recueilli dans les masses d'épuration. Ce Soufre est en grande partie hydrogéné (94 %) sous forme de SH_2, (44) et réagit en partie sur le charbon et se dégage (1 %) sous forme de sulfure de carbone (45). Une partie doit échapper à ces actions de réduction et se trouve à l'état libre, soit dans la masse de Laming avant régénération, soit parfois dans les dépôts laissés par les eaux ammoniacales et l'ammoniaque anhydre provenant de la distillation de la houille.

2. — Pyrrhotines ($S\ Fe + n\ S$)

La Pyrrhotine est un minéral hexagonal, couleur jaune bronze rougeâtre, à l'éclat métallique. Il brunit à l'air. Sa poussière est légèrement verdâtre.

La Pyrrhotine contient toujours un excès de Soufre par rapport au Monosulfure de Fer (SFe). Toutefois, on trouve, dans les météorites, un sulfure ayant exactement la composition SFe qu'on nomme Troïlite.

D'après Allen, Crenshaw et Johnston (46), la Pyrrhotine serait une solution solide de Soufre dans le monosulfure de Fer. A l'appui de ce point de vue, il y a l'étude aux rayons X effectuée par Alsen (47), qui semble montrer que la pyrrhotine possède une structure identique à celle de la troïlite et du monosulfure de fer synthétique. Le diagramme pyrite-pyrrhotine troïlite-vapeur du Soufre a été établi par Suza et Blitz (48) et semble confirmer cette hypothèse d'une solution solide du Soufre dans la Troïlite.

---

(44) Boussingault, *La Nature*, n° 3.115, p. 399, 1947.
(44) Witzeck, *Gasj.*, 21, 1903.
(45) Frank, *Gasj.*, 488 — 1903.
(46) Allen, Greensshaww et Johnston, *J. Amer. Sci.*, 33, 169 — 1912.
(47) Alsen, *Geol.* Foren. Forhand, 47, 19 — 1925.
(48) Juza et Blitz, *Z. Anorg. Chem.*, 205, 273, — 1902.

Malgré ces travaux, Eakle a contesté cette manière de voir (49) et dans un travail publié en 1922, il croit toujours que le Soufre en excès sur la formule SFe se trouve en état de combinaison.

Sur un échantillon de Pyrrhotine de Pierrefitte, provenant de la collection de M. Capdecomme, on a trouvé par épuisement à l'acétone bouillante des réactions du Soufre libre fortement positives. L'échantillon a été soumis à une granulométrie et sur chaque fraction des quatre séparées, on pratique un épuisement prolongé, dans un appareil de Kumagawa. Les résultats sont résumés dans le tableau ci-dessous :

Analyse	GRANULOMETRIE	Quantité employée	Sol. Acétone	γ trouvé par 10 cc.	mgr. Soufre libre par 100 gr.
1	Refus tamis 90	1 gr.	100 cc.	145	145
2	» » 200	1 gr.	100 »	240	240
3	» » 350	1 gr.	100 »	60	60
4	Passage tamis 350	1 gr.	100 »	39	39
5	Poudre brute	1 gr.	100 »	126	126

La granulométrie de la poudre brute donne 0,98 % de R. 90 ; 24,10 % de R 200 ; 47,68 % de R. 350 et 27,24 % de P. 350.

On constate que c'est la fraction R. 200 qui donne le maximum de Soufre libre. D'autre part, l'analyse chimique effectuée sur la poudre brute donne une teneur en Soufre total de 38,83 %, la quantité théorique du Soufre de SFe est de 36,47, la différence : 2,36, représente le Soufre libre ou en état de solution solide.

Le résultat tout à fait inattendu obtenu par l'épuisement des quatre fractions donne à réfléchir. En effet, on avait pnsé que la pulvérisation allait favoriser l'épuisement et, par conséquent, que c'est la fraction P. 350 qui devait céder le maximum de Soufre au Solvant. On constate que c'est la fraction R. 200 moyenne qui donne le maximum de Soufre. Les quatre résultats s'accordent avec l'épuisement effectué sur la poudre brute.

Il y a environ 1 vingtième seulement du Soufre libre sur les 2,36 en excès sur la formule SFe qui est cédé aux solvants. On doit conclure que les 19/20es restants se trouvent dans la molécule de la Pyrrhotine dans un état de semi-combinaison de telle forme que les sol-

(49) Eakle, *Ann. Mineralogst.*, 7, 77. — 1922.

vants les plus puissants du Soufre, tel que le Sulfure de Carbone en ébullition sont impuissants à l'enlever. Ce résultat est à mi-chemin entre les deux théories qui essaient d'expliquer la forme sous laquelle se trouve le Soufre en excès sur la formule SFe dans la Pyrrhotine.

3. — Pétroles

Le Soufre se trouve dans les Pétroles naturels, sous forme de composés très nombreux et divers.

Dans un travail récent, les Américains Ball et Haines (50) ont proposé une nomenclature systématique des composés du Soufre, nomenclature qui peut se condenser comme suit :

A — THIOLS, composés contenant le groupement SH.

B — THIA, composés contenant le groupe S.

C — DITHIA, composés contenant le groupe S — S.

D — THIOFENES.

Pendant la distillation, et par des phénomènes de cracking, ces composés libèrent du Soufre qui passe dans les divers produits de la distillation fractionnée. Sa détection qui est toujours intéressante peut devenir importante quand il s'agit de produits légers de la distillation utilisés dans les moteurs à explosion. Dans ce cas, le Soufre libre contenu dans l'essence a une action nuisible à la conservation des pièces métalliques, car il donne lieu à la formation des produits corrosifs au cours de l'explosion (3). Dans la grande industrie du Pétrole sa détermination est très importante et elle a donné lieu à de nombreux travaux.

On a appliqué, il y a longtemps, pour la recherche de l'huile de coton, dans les huiles comestibles, la réaction d'Halphen (51) qui consiste à faire chauffer à 115° une solution de Soufre dans la Pyridine en présence de l'huile de coton et d'un peu de Sulfure de Carbone. La Pyridine prend une coloration rouge que nous pouvons nous expliquer maintenant comme étant due à la formation du Soufre colloïdal par la présence des traces des produits basiques contenus dans l'huile de coton. D'autres huiles, telles que celles de Kapok et de Baobab, donnent également la réaction.

En renversant les termes, Thorton et Laltas (52) cherchent le Soufre libre dans les produits de distillation du pétrole en mélan-

---

(50) Ball (S. S.) et Haines (W. E.), *Chem. Eng. New.* U. S. A., 24, 2.765 1946.

(51) Halphen, I., *Phar. Chem.*, 6, 390. — 1897.

(52) Thorton et Laltas, *Ind. Eng. Chem. Analy.*, 4, 441. — 1932.

geant, dans un tube à essai, de l'huile de graine de coton avec un peu de Pyridine et de Sulfure de Carbone. On ajoute l'essénce et l'on chauffe le tout jusqu'à ébullition. Si l'essence contient du Soufre, la Pyridine devient rouge.

Pendant la guerre (*) Sommer (53) est revenu sur la Pyridine et a étudié les réactions colorées déjà signalées par Paterno et Mazzuchelli et par Van Weimarn (54) avec les Polysulfures. Il emploie surtout les solutions de Bicarbonate de Soude saturées pour détecter le Soufre dissout dans ce solvant. Mapstone (55) cherche le Soufre dans les pétroles en mélangeant dans un tube à essai de la Pyridine et une solution saturée de Bicarbonat de soude. Suivant la concentrationdu Soufre dans l'essence, on observe des colorations bleues dans la couche du solvant et, parfois, dans la couche de solution saturée de Bicarbonate.

D'autres réactions ont été indiquées pour la recherche du Soufre libre dans l'essence. La réaction au mercure est aussi très sensible. On agite la gazoline avec un peu de mercure ; si la gazoline contient du Soufre, il se forme un sulfure de mercure qui donne, par suspension une coloration grise à l'essence.

Pour la détermination du Soufre libre, on utilise aussi une méthode basée sur la fixation du Soufre sur le cuivre réduit par l'hydrogène. Cette réaction est à la base de la méthode Standard A. S. T. M. D. 130.27.T. ou des méthodes décrites dans *Von den Kohlen un der Minraloden* (1937).

Pour les essences légères, la détection peut être effectuée de la façon suivante. On place, dans un tube à essai, 6 cm^3 d'acétone pure, plus 1 cm^3 d'alcool absolu et 6 gouttes de réactif (1 % Potasse pure, 1 % dans l'alcool méthylique). Dans un deuxième tube témoin, on verse la même quantité d'acétone et d'alcool sans réactif. Dans le tube témoin on ajoute d'abord 20 gouttes de l'essence à examiner et dans le tube contenant le réactif, 20 gouttes également. Coloration jaune pour les très faibles teneurs et, successivement jaune-verdâtre et verte pour des teneurs plus élevées. Réaction très sensible, la plupart des essences du commerce donnent la réaction.

Dans les produits légers de distillation qui ne dépassent pas la densité 0,690 et 110° de point d'ébullition, la détermination peut être effectuée en évaporant à sec 10 à 20 cm^3 d'essence dans une capsule à fond plat, sur un bain-marie. On met ensuite à l'étuve à 80° pendant une demi-heure. Le résidu est traité à plusieurs reprises par 5 cm^3 d'acétone bouillante que l'on verse dans un petit ballon jaugé, ou dans un tube gradué de 25 cm^3. Après refroidissement, on com-

---

(*) Ce travail nous est parvenu en octobre 1947, à la suite d'une note de Mapstone parue au bulletin du C. N. R. S. d'août 1947.

(53) Sommer H., *Ind. Eng. Chem. Anal.*, 12, 368. — 1940.

(54) Von Weimar, *Koll. Zeit.*, 8, 215. — 1911.

(55) Mapstone G.-E., *Ind. Eng. Chem. Anal.*, 18, 489. — 1946.

plète avec l'acétone, jusqu'au trait de jauge. 10 cm^3 de cette solution serviront pour la détermination de la densité optique à l'électrophotomètre.

Il est difficile, et parfois impossible, d'effectuer avec la méthode décrite, des déterminations quantitatives sur les essences actuellement en vente dans le commerce. Ces essences contiennent des quantités quelquefois considérables d'hydrocarbures dont le point d'ébullition est très au-dessus de 110°. L'évaporation au bain-marie n'éliminant pas ces hydrocarbures qui passent avec le Soufre dans la solution acétonique, les réactions sont très gênées et parfois complètement inhibées.

Il ne reste, dans ce cas, qu'une détermination approximative en comparant la teinte obtenue dans le tube à essai avec une solution de Soufre de titre connu faite à partir d'une essence de la même composition et exempte de Soufre.

Dans les essences légères de densité voisine de 0,650 et de point d'ébullition maximum 110°, la méthode s'applique sans difficulté, les hydrocarbures étant complètement éliminés par évaporation au bain-marie et les réactions ne sont pas gênées.

Par rectification au bain-marie de l'essence du commerce actuel, on obtient 15 % seulement d'hydrocarbures distillant à cette température (100°).

CHAPITRE V

PRODUITS INDUSTRIELS

1. — Ammoniaque Anhydre Liquide

Dans la grande Industrie Chimique, l'ammoniaque anhydre-liquide est utilisée pour la fabrication de l'acide nitrique synthétique par la méthode d'Haber, c'est-à-dire, par catalyse en présence de l'oxygène et de la vapeur d'eau sur la toile de platine.

Cet ammoniaque contient parfois, et d'une façon que l'on peut considérer comme anormale, des traces de Soufre libre et de Soufre combiné, sous forme de sulfures et polysulfures d'ammonium. En principe, l'ammoniaque synthétique qui est obtenu aujourd'hui dans l'Industrie par la méthode Cazale ne peut pas contenir de Soufre parce que ce produit empoisonnerait le catalysur (oxydes de Fer), employé dans ce procédé.

La présence du Soufre est, par contre, constante, dans l'ammoniaque et les eaux ammoniacales obtenues par distillation de la houille. Ce Soufre provient du cracking pendant la distillation des produits sulfurés contenus dans la houille, qui, par sublimation passent aux distillats sous forme libre ou de Sulfures d'ammonium.

Etant donné que le Soufre est un poison très violent du catalyseur, on comprendra l'importance de sa détection. En effet, la présence des traces de Soufre libre dans le résidu de l'évaporation à la température ambiante de l'ammoniaque liquide anhydre, est liée à l'existence des polysulfures d'ammonium en partie volatils. Ceux-ci peuvent être amenés jusqu'à la toile par le courant d'ammoniaque, ce qui produit deux effets nuisibles. Tout d'abord, baisse de rendement avec perte d'ammoniaque et, ensuite, dépense anormale du métal précieux. Cette dépense, qui normalement est de l'ordre de 40 mgr par tonne d'acide nitrique fabriqué (*), peut augmenter jusqu'à 160 et même 200 mgr, comme il a été constaté dans les installa-

(*) Les chimistes de la I. G. Farbenindustrie et le Dr Petersen de la même industrie qui ont plus de 30 ans d'expérience dans l'oxydation catalytique de l'ammoniaque, évaluent la perte normale de platine de 0,16 à 0,25 mgr par tonne d'ammoniaque oxydé dans des fours de 2 m. de diamètre et charge de 6 tonnes de NH3 par jour

Ils emploient des toiles de platine, à 2 % de Rhodium, de 1.024 mailles au cm2. La durée de marche est évaluée à 18 mois, soit 3.300 tonnes d'ammoniaque oxydé.

tions industrielles qui utilisent cette sorte d'ammoniaque impur. Au bout de quelque temps de travail avec de l'ammoniaque contenant du Soufre libre, on peut constater que la toile devient cassante et inutilisable pour continuer la catalyse.

Une série de recherches entreprises sur l'ammoniaque anhydre du commerce montre que cet ammoniaque contient assez souvent du Soufre sous forme de Sulfures et Poylsulfures d'Ammonium et, dans le résidu de son évaporation, on trouve aussi du Soufre libre.

La méthode d'analyse utilisée est la suivante : dans un ballon jaugé de 2 litres à col long, on verse 1 à 2 litres d'ammoniaque anhydre et on relie à une série de flacons barboteurs contenant de l'eau distillée refroidie. La distillation se fait lentement à la température ambiante ; l'ammoniaque et les produits sulfurés se dissolvent dans l'eau distillée. A la fin de l'opération, l'eau de tous les flacons est versée dans un grand bécher et oxydée par 10 grammes de Byoxide de Sodium chimiquement pur. On chauffe pour éliminer l'Ammoniaque dissous et après acidulation à l'Acide chlorydrique, on précipite par le Cl_2Ba suivant la technique classique.

L'eau résiduelle du ballon est mesurée et divisée en deux parties égales. Sur l'une on pratique une détermination du Soufre total par oxydation à l'eau de Brome et précipitation avec le Cl_2Ba. L'autre est évaporée au bain-marie et séchée à une température de 80 %. On épuise au Sulfure de Carbone, on décolore les extraits sulfocarboniques au noir animal, on évapore à sec et on reprend à l'acétone pure bouillante. Sur les extraits acétoniques ramenés à un volume connu, on fait une détermination de densité optique à l'électrophotomètre, suivant la technique indiquée.

Les résultats de plusieurs déterminations sont résumés dans le tableau ci-dessous :

Analyse n°	ECHANTILLON	Quantité évaporée	Eaux résiduelles	Soufre total dans le distillat mgr. l.	Soufre total dans le résidu mgr. l.	Soufre libre dans le résidu	Soufre total mgr. l.
1	Evaporateur 1. . .	1 l.	400 cm3	35,8	10,63	2,82	46,43
2	» 1. . .	2 l.	840 cm3	10,6	5,08	1,23	15,68
3	» 2. . .	1 l.	230 cm3	0,46	2,33	0,38	2,79
4	» 2. . .	1 l.	320 cm3	0,72	6,04	1,80	6,76
5	Réservoir 1. . .	1 l.	7 cm3	5,14	1,42	0,35	6,56
6	» 1. . .	1 l.	18 cm3	0,97	0,19	0,038	1,17
7	» 1. . .	2 l.	5 cm3	2,30	0,77	0,128	3,07
8	» 1. . .	2 l.	15 cm3	1,10	0,46	0,092	1.56
9	Synthèse	2 l.	3 cm3	0	0	0	0
10	Synthèse	2 l.	2 cm3	0	0	0	0
11	Résidu solide du filtrat de 100 gr. du dépôt goudronneux.				9 % : 2,72 gr. %		

On constate dans l'évaporateur II un enrichissement en Soufre autant libre que combiné ou volatile, en comparaison avec le Soufre contenu dans le réservoir.

Le résidu s'enrichit aussi en Soufre dans l'évaporateur 2, mais la quantité de Soufre est moins importante dans le distillat de l'évaporateur que dans le réservoir. Il y a donc passage continu du Soufre sous forme de composés volatils à travers tout le circuit de fabrication et, par conséquent, ces produits peuvent être amenés jusqu'à la toile.

En effet, les eaux de lavage de la toile de Platine contiennent du Sulfate d'Ammonium provenant certainement de l'oxydation des sulfures. L'analyse d'une eau de lavage a donné 0,434 gr. de sulfate d'ammonium, soit, 0,105 gr. de Soufre. Elles ne contiennent pas des composés moins oxydés. En outre, elles contiennent de faibles quantités de Chlorure de Fer.

Il est à craindre qu'une partie du Sulfure d'ammonium, composé très facilement dissociable, en arrivant à la toile à 800°, soit décomposé et donne du Soufre élémentaire ce qui entraîne tous les effets nuisibles sur le catalyseur.

2. — Caoutchouc Vulcanisé

Le caoutchouc qui, en vertu de sa grande élasticité est devenu un produit indispensable à l'économie moderne, est utilisé en quantités colossales par l'industrie, dans la fabrication des produits les les plus divers.

Le caoutchouc se trouve en suspension colloïdale grossière ou émulsion dans le latex obtenu par incisions profondes de l'écorce d'un certain nombre d'arbres, la plupart appartenant à la famille des Euphorbaciées ou des Ficus, croissant au Brésil, aux Indes, dans l'archipel de la Sonde, et dans quelques points de l'Afrique.

La séparation du caoutchouc contenu dans le latex se vérifie en détruisant l'état colloïdal par l'action des produits chimiques comme l'acide acétique ou l'alun, ou bien par la chaleur.

C.-D. Harries (56) a établi par ses travaux la formule chimique du caoutchouc. Il s'agit d'un hydrocarbure terpenique C_5H_8 ou isoprène très polymérisé, sous forme de longues chaînes :

$$-\Big|\ CH_2 - \overset{CH_3}{\underset{|}{C}} = CH - CH_2\ \Big|-\ CH_2 - \overset{CH_3}{\underset{|}{C}} = CH - CH_2 -\Big|-$$

Il possède tous les caractères des colloïdes.

---

(56) C.-D. Harries, *Untersuchungen über die naturlichen und Kunstliche Kantschukarten*, Berlin, 1919.

Le caoutchouc est insoluble dans l'eau, l'alcool et l'acétone. Il se dissout facilement dans l'éther, le sulfure de carbone et la benzine.

Il est incolore mais absorbe et dissout facilement des matières colorantes qui caractérisent ses différentes sortes commerciales.

Il est très élastique aux températures comprises entre 10 et 35° C., devient visqueux à 100°, et fond à 180°. Il perd son élasticité vers 0° et devient dur.

Pour obtenir un produit présentant une extrême souplesse et une grande élasticité invariables aux diverses températures, on lui fait subir une opération portant le nom de vulcanisation, qui consiste à le faire réagir avec 1 à 4 % de Soufre à 120-140°. La plus grande partie de ce Soufre se fixe sur les doubles liaisons de l'isoprène et une partie de ce métalloïde reste libre et ressort après la vulcanisation en recouvrant la surface du caoutchouc d'une poussière grise où l'on peut parfois reconnaître des cristaux rombhiques. Si la proportion de Soufre combiné atteint 25/30 %, le caoutchouc devient dur, c'est l'ébonite.

Le titre du Soufre libre par rapport au Soufre total donne, par différence, le Soufre combiné et fournit par la suite des indications très importantes sur la qualité du produit étudié. En effet, les caoutchoucs d'origine botanique différente absorbent des quantités différentes de Soufre pour arriver à une bonne vulcanisation (les meilleurs en absorbent le moins).

La méthode classique de détermination du Soufre libre consiste (57) à extraire 1 à 2 gr. de caoutchouc rapé ou broyé, par de l'acétone dans un Soxlhet ; l'extrait acétonique qui contient le soufre libre et une petite quantité des résines est oxydé avec l'eau de Brome au bain-marie, acidulé et précipité par le Cl2 Ba, suivant la technique bien connue (*).

Au lieu d'être précipités, les extraités acétoniques peuvent être utilisés pour la détermination de la densité optique obtenue avec le réactif Potasse pure 1 % dans l'alcool méthylique, en présence d'alcool absolu, suivant la technique déjà indiquée. De très nombreuses déterminations sur diverses sortes de caoutchouc nous ont montré l'utilité de la méthode qui fait gagner un temps considérable à l'analyste, tout en donnant des résultats concordants avec l'ancienne méthode (**).

On prend 0,1 gr. de caoutchouc rapé ou broyé (***) qu'on mélange avec 1 à 2 grammes de verre Pyrex granulé tamis 40. On pratique une extraction avec 30 cm^3 d'acétone dans un micro-Kumagawa,

---

(57) M. et P. Boll, *Memento du Chimiste*, II, 234, 1928.

(*) L'oxydation de la solution acétonique du Soufre exige des quantités considérables d'eau de Brôme ; il se forme tout d'abord de la Bromacétone, et l'opération devient très désagréable.

(**) B. F. Déposé.

(***) Nous effectuons le broyage après immersion du caoutchouc dans l'air liquide. On obtient sans peine une pulvérisation très fine.

pendant 4 heures. Les extraits acétoniques sont versés dans un ballon jaugé à 50 cm^3, après filtration sur coton comprimé, on lave le ballon de l'extracteur à plusieurs reprises avec de l'acétone bouillante et on complète au trait de jauge après refroidissement. Sur 10 cm^3 on pratique une détermination photométrique. Nous avons fait des déterminations parallèles avec d'autres 10 cm^3 suivant la technique classique pour comparer les résultats. Le tableau ci-après résume ces résultats.

Analyse n°	CAOUTCHOUC	Quantité traitée gr.	Solution acéton. cc.	γ de Soufre par 10 cc.	Soufre libre par 100 gr photom	Soufre libre par 100 gr méthode clas.
1	Blanc, gomme crayon	0,1	50	33	0,165	0,162
2	Rouge, bouchon normalisé	0,1	50	39	0,195	0,189
3	Noir, pneu Micheline	0,1	50	68	0,340	0,342
4	Noir, tube	0,1	50	58	0,290	0,288
5	Rouge, tube	0,1	50	43	0,215	0,219
6	Blanc, bouchon	0,1	50	38	0,190	0,187

Les résultats obtenus montrent l'utilité de la méthode, les chiffres concordent assez bien avec ceux de la méthode classique.

CHAPITRE VI

EAUX MINÉRALES

Le Soufre est un élément très important dans la composition des eaux minérales et joue un rôle thérapeutique considérable. C'est en effet le metalloïde base de quatre des grandes familles de la classification, à savoir : les sulfurées sodiques, les sulfureuses calciques accidentelles, les sulfatées sodiques et les sulfatées calciques et magnésiennes. Le tableau de la classification des eaux minérales françaises dérivées du Soufre, d'après leur composition et leur gisement, est le suivant :

Eaux minérales dérivées du soufre.	Sulfurées	Base NaOH	Sulfurées Sodiques Chloro-sulfurées sodiques.
		Base $Ca(OH)_2$	Sulfurées calciques Chloro-sulfurées calciques.
		Sufureuses dégénérées (Anglada)	
	Sulfatées	Base NaOH	Sulfatées Sodiques
		Base $Ca(OH)_2$	Sulfatées calciques et magnésiennes Chloro-sulfatées calciques.

1. — Origine des Eaux Minérales Sulfatées et Sulfurées

D'après Willm (58) les eaux sulfurées et sulfatées sodiques sont élaborées dans des réservoirs profonds et dans des conditions de température et de pression qui ne permettent guère de faire des conjectures sur leur genèse.

(58) Willm, *Les eaux minérales de France*, 44, Paris, 1894.

Les sources bicarbonatées sodiques du plateau central renferment toujours, en outre, une certaine proportion de Sulfate de sodium. Dans les sources de cette composition, l'acide sulfurique a une origine très nettement volcanique. Quant aux eaux sulfatées calciques et magnésiennes, elles sont toutes triasiques et dérivent des roches de ce terrain par voie de simple dissolution.

Les eaux sulfureuses, qui nous intéressent tout spécialement, comprennent deux groupes très différents : le groupe des eaux sulfurées sodiques habituellement chaudes, très actives et qui ont une origine profonde ; elles sont hyperthermales, oligométalliques. Vient ensuite le groupe des sulfurées calciques ou sulfhydriques froides qui ont une origine superficielle et dérivent, par réduction des eaux sulfatées calciques.

Les eaux sulfurées sodiques forment un groupe bien défini, elles ont bien des caractères communs : température élevée, grande activité thérapeutique, en raison des qualités que leur confère le Soufre, (bien qu'il n'y figure qu'en faible quantité), minéralisation faible ne s'éloignant guère de 0,25 gr. par litre et atteignant rarement 0,35, constance des éléments constitutifs essentiels, lesquels comprennent avec le sulfure de sodium, l'hyposulfite, le sulfate et le chlorure de la même base, et, en outre, une forte proportion de Silice, enfin présence de la matière organique connue sous le nom de Baregine et Glairine.

Les Pyrénées sont très riches en eaux sulfureuses chaudes et l'on a dit que « Les Pyrénées sont l'empire du Soufre » (59).

Les eaux sulfureuses calciques ont été appelées par Fontan « accidentelles ». En effet, elles dérivent de la réduction par des matières bitumineuses, comme le lias du triasique, des eaux sulfatées calciques. Il existe des stations avec un griffon sulfureux au milieu de sources sulfatées calciques franches. Parfois, une source sulfatée calcique devient accidentellement sulfureuse pour reprendre, plus tard, sa composition initiale. La minéralisation de ces eaux est plus forte et atteint 1 gr. par litre.

2. — Eaux Sulfureuses Dégénérées

Anglada a dénommé « eaux dégénérées », les sources de cette catégorie, dont les sulfures sont transformés en hyposulfites et même en sulfates par l'action de l'oxygène de l'air. Il a paru qu'il convenait de maintenir cette division pour caractériser les sources qui ont subi un commencement d'oxydation. Elle ne s'applique, en réalité,

---

(59) Prof. P. CARNOT et M. VILLARET, *Crénothérapie*, Ann. Médical des Stations Hydrominérales, p. 119, Paris, 1936.

qu'à un très petit nombre d'eaux minérales notamment celles qui alimentent l'établissement d'Aix-les-Bains et qui renferment 9 milligrammes environ d'hyposulfite de sodium par litre d'eau.

Cette théorie ne peut pas être étendue, d'après Willm (60), aux eaux pyrénéennes sulfureuses qui renferment des hyposulfites. Il y a un abîme tant au point de vue de la composition que du gisement entre les eaux sulfureuses des Pyrénées et les sources citées. Les Sulfates de ces dernières proviennent, d'après lui, par voie de simple dissolution des roches de formation triasiques qu'elles traversent.

3. — Le Soufre libre dans les Eaux Minérales

Comme nous avons pu le constater le Soufre, considéré comme élément constitutif fondamental des eaux minérales, a toujours été étudié sous sa forme combinée, c'est-à-dire : sulfhydrique, sulfhydrates, sulfures, hyposulfites ou sulfates. Ce n'est que très rarement et tout à fait accidentellement que l'on parle de Soufre libre que l'on considère comme un produit d'altération des eaux minérales.

Dans l'Annuaire Médical, on cite (61) le cas de certaines eaux de Luchon, dites « blanchissantes», dans lesquelles se forme du Soufre libre provenant des polysulfures et qui rendent la masse opalescente, constituant, d'après l'auteur, une véritable *émulsion* de Soufre.

Dans les vapeurs dégagées par les mêmes eaux, Moissan trouve du Soufre à l'état colloïdal « avec formes polyédriques spéciales » ?(62) On a remarqué aussi la présence de Soufre libre dans le protoplasme des barégines et glairines.

Willm (63) signale que la teinte opaline bleuâtre de l'eau de la Source Bleue d'Ax est due à la présence de traces de Soufre colloïdal. Il classe cette eau dans la catégorie des eaux sulfureuses dégénérées bien qu'il n'admette pas l'existence de ces eaux dans cette région des Pyrénées. Il reconnaît l'existence du Soufre libre en suspension colloïdale dans cette eau à l'émergence même.

En collaboration avec MM. les Prs BRUSTIER et VALDIGUIE, nous avons montré (64) que la plupart des eaux d'Ax possèdent, à l'émergence même, des traces de Soufre libre, certainement à l'état de suspension colloïdale.

---

(60) WILLM., *loc. cit.*, p. 14.
(61) *Annuaire Médical*, p. 280. — *L'expansion Scientifique Française*, Paris, 1936.
(62) *Loc. cit.*, p. 281.
(63) WILLM, *loc. cit*, p. 361.
(64) M. V. BRUSTIER, P. VALDIGUIÉ et H. GARCIA-FERNANDEZ, C. R. Académie de Médecine. Mai 1948.

On opère à l'émergence même par agitation avec le Trichloréthylène pur dans une ampoule à décantation Pyrex de 5 litres. L'agitation avec le solvant détruit l'état colloïdal du Soufre et le fait floculer. Il se dépose d'abord à la surface de séparation eau-solvant organique (64 b.) et se dissout enfin. Après repos, on décante sur une capsule. On opère une deuxième extraction avec la même quantité de solvant. Les extraits trichloréthyléniques sont évaporés à sec au bain-marie et repris par de l'acétone bouillante. On continue comme il a déjà été indiqué.

Les résultats de plusieurs déterminations sont condensés dans le *tableau* ci-après (p. 55).

4. — Origine du Soufre libre

On est tenté de penser, tout d'abord, que le Soufre libre contenu dans ces eaux, à l'émergence, peut provenir de l'oxydation des polysulfures ou des hyposulfites, ou bien de la matière organique (barégine et glairine) que ces eaux emportent. Dans le tableau ci-dessous, on a placé, à côté des sources les plus et les moins concentrées en Soufre libre, le degré de sulfuration et la proportion des hyposulfites et de matières organiques.

Analyse	SOURCE	γ de Soufre libre par litre	Sulfuration brute en gr. WILLM	mgr. Hyposulfite de Na. WILLM	Matière organique	Température
5	ROSSIGNOL SUP.	0	23,6	9,5	4,3	77,6°
6	MYSTERE	18	19,8	6	6,1	49,5°
3	BAIN FORT COUL.	25	19.9	7,9	14	45,6°
9	BLEUE	26	6,2	1	traces	45,5°
1	VIGUERIE	68	24,3	7	1,7	73,8°
11	GRANDE SULFUREUSE	76	28,2	10,4	8,2	69,5°
6	PILHES	84	3,1	2,5	12,2	31,5°
14	FONTAN	101,8	17,5	9,5	9,5	54,5°

(64bis) ZSIGMONDY, *Chimie colloïdale*, p. 170. — Paris 1926.

RECHERCHE DU SOUFRE LIBRE

AX-LES-THERMES (Ariège) 21 et 29 avril 1948

Analyse n°	SOURCE	Quantité traitée	Solvant cc. Trichlor.	Galvanomètre différence	Solution Acétone cc.	Colorimètre cc.	Réaction qualitative	γ de Soufre par litre	REMARQUES
1	**Viguerie**	5	80	45	15	10	+++	68	à l'émergence
2	**Viguerie**	2,5	80	10	12	5	+	13	15 j. repos à l'air
3	**Bain Fort Couloubré**	5	80	12	15	10	++	25	à l'émergence
4	**Rossignol S.**	5	80	1	15	10	+	—	aux Griffons
5	**Rossignol I.**	5	80	2	25	10	?	—	à l'émergence
6	**Mystère**	5	80	4	15	10	++	18	—
7	**Puits d'Orlu**	5	80	6	15	10	++	12	—
8	**Pilhes**	5	80	54	15	10	+++	84	—
9	**Bleue**	5	80	31	15	10	+++	26	—
10	**Bleue**	2,5	80	3	8	5	+	3	15 j. repos à l'air
11	**Abeilles**	5					++		Sol. acét. altérée
12	**Bain Fort Modèle**	5	80	46	25	10	+++	41,4	à l'émergence
13	**Grande Sulfureuse**	5	80	71	16,5	10	++++	76	—
14	**Petite Sulfureuse**	5	80				+		Sol. acét. altérée
15	**Fontan**	5	80	88	15		++++	1018	à l'émergence
16	**Viguerie**	1	80	0	15	10	N	0	vieillie à l'air
17	**Longchamp**	5	80	61	25	1	++++	500	aux Griffons
18	**Longchamp**	5	80	53	25	5	+++	83	Réservoir

Réaction qualitative sur place { N Négative ; ? Douteuse ; + Très faible (jaune pale) } { ++ Faible (jaune vert) ; +++ Forte (vert pâle) ; ++++ Très forte (vert foncé vire souvent au rouge) }

On voit qu'il ne semble pas exister une relation entre la quantité de Soufre libre et la proportion des hyposulfites, sulfures ou matières organiques contenues dans ces eaux.

De l'examen du tableau général, on peut tirer aussi la conclusion que ce Soufre libre disparaît lentement à partir de l'émergence, phénomène normal dans toutes les suspensions colloïdales du Soufre qui flocule lentement. L'analyse des eaux Viguerie et Bleue, après un repos de 15 jours au contact de l'air confirme ces résultats.

Le Soufre libre que l'on trouve à l'état colloïdal dans la plupart des eaux analysées pourrait avoir son origine dans les couches profondes par une réaction entre l'Hydrogène sulfuré et l'anhydride sulfureux, d'après l'équation :

$$SH_2 + SO_2 = 2\,H_2O + S_2$$

Une réaction similaire a été utilisée par Wackenroder pour l'obtention du Soufre colloïdal et cette réaction explique aussi l'origine du soufre libre dans les volcans, d'après la théorie d'Ilosway (65).

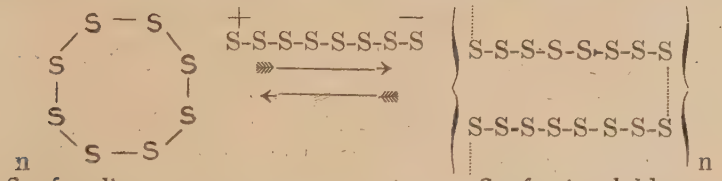
(65) Ilosway, *Z. Krist.*, 10, 91. — 1885.

CHAPITRE VII

MÉCANISME CHIMIQUE DE LA RÉACTION

Nous avons montré plus haut que les réactions colorées étaient dues à la présence du Soufre colloïdal sous forme de suspensions très dispersées au sein de l'acétone. Il reste à expliquer le rôle des alcalis caustiques. En effet, le simple mélange des solutions acétoniques du Soufre avec de l'eau distillée donne bien du Soufre colloïdal en suspension opalescente, mais on n'obtient pas les belles colorations vertes, jaunes et parfois rouges qu'on observe en présence des alcalis concentrés.

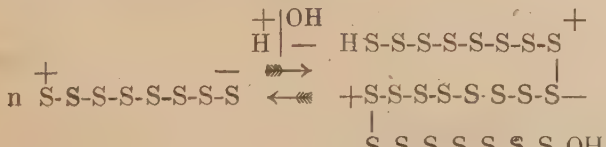
Bronsted a montré (19) que le soufre dissous est à l'état de molécules à 8 atomes groupés en noyau actogonal. Ces molécules s'ouvrent facilement pour donner lieu à des chaînes actoatomiques dipolaires qui, par neutralisation entre elles par les pôles de charge opposée, donnent lieu à de longues chaînes de Soufre insoluble.



Soufre dissous — Soufre insoluble

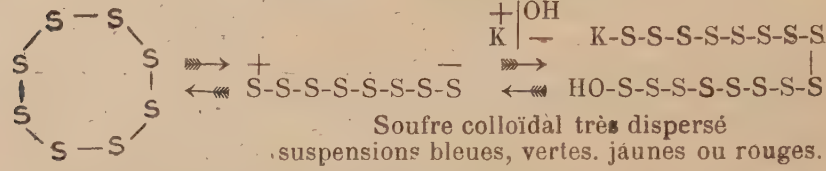
Si on ajoute de l'eau distillée à une solution acétonique du Soufre, l'équilibre se déplace dans le sens de formation des chaînes linéaires par un phénomène d'abaissement du pouvoir solvant de l'acétone.

Les chaînes octoatomiques dipolaires n'expérimentent pas la solvatation à leurs extrémités par des ions de charge opposée pour la simple raison que l'eau, milieu peu ionisé, ne possède que très peu d'ions H+ et OH —. Par conséquent, les pôles de charge opposée des chaînes, se neutralisent entre eux ce qui donne pour résultat l'allongement démesuré des chaînes avec production de Soufre colloïdal en suspension grossière ou opalescente et même, dépôt blanchâtre de Soufre élémentaire insoluble.



Soufre colloïdal de Weimarn.

Par contre, si on ajoute à la solution acétonique du Soufre une solution de KOH qui possède une grande quantité d'ions K+ et HO-- les chaînes provenant de la rupture du noyau octogonal ou une solvatation rapide et leur allongement est freiné, ce qui donne lieu à la formation de chaînes plus courtes que dans le cas de l'eau. La suspension est par conséquent plus dispersée.



D'après ce mécanisme, les changements de couleur du colloïde suivant la concentration trouvent une explication naturelle. En effet, d'après Bary (66), toute dilution d'un colloïde implique sa dépolymerisation et, au contraire, sa concentration de plus en plus grande sa polymérisation.

On comprend pourquoi les solutions acétoniques diluées donnent des suspensions bleues ou vertes tandis que les solutions concentrées donnent des suspensions jaunes ou rouges. On s'expliquera aussi les changements de couleur de vert au jaune et parfois au rouge par le grandissement des grains du colloïde. P. Bary écrit (67) : « La réaction chimique qui se produit dans la formation d'une suspension colloïdale est une réaction lente par suite de la dilution des corps réagissants, elle ne conduit pas tout de suite à la production du composé auquel on arrive en solution concentrée. Il y a, préalablement, formation de composés intermédiaires dont le premier qui prend naissance est le plus voisin de l'état initial de la molécule et aussi le plus instable, il évolue ensuite progressivement vers la forme stable, suivant la règle donnée par Berthelot (68) de la tendance générale qu'ont les composés formés à garder le type moléculaire initial en retardant ainsi sans l'arrêter la marche du système vers le minimum d'énergie interne. »

Donc les suspensions bleues ou vertes ne sont pas éloignées des chaînes octoatomiques moléculaires. En effet, elles sont formées (69) d'amicrons ou particules invisibles à l'ultramicroscope, elles évoluent vers les suspensions jaunes, rouges ou opalescentes, ces deux dernières sont formées de submicrons déjà visibles à l'ultramicroscope.

---

(66) P. Bary, *Les colloïdes*, p. 254, Dunod., 1933.
(67) P. Bary, *loc. cit.*, p. 243.
(68) Berthelot, *Mécanisme chimique*, II, 469. — 1871.
69) Swen Oden, *Der Kolloïd Schwefel*, Nova acta. Reg. Sc. Upsala, p. 60. — 1912.

CONCLUSIONS

Au cours de l'exposé que nous venons de faire sur nos recherches dans le domaine de la chimie colloïdale du soufre, nous nous sommes efforcés de montrer le parti que l'on peut tirer au point de vue de la chimie analytique, de l'étude approfondie de ces réactions qui sont, nous l'avons souligné, spécifiques de ce métalloïde.

Nous avons employé ces réactions avec succès pour la détection et le microdosage du Soufre libre élémentaire dans des domaines fort différents : dans le domaine chimique, minéralogique, industriel et en Hydrologie.

Dans le domaine chimique, la méthode permet de se rendre compte du degré de pureté ou du soin avec lequel ont été préparés certains dérivés du Soufre.

En Minéralogie, elle rend possible la détection de traces de Soufre dans des matériaux où cette recherche aurait été rendue difficile par les méthodes classiques. Grâce à elle on peut résoudre certains problèmes minéralogiques.
Dans l'Industrie, on parvient à déceler des traces de cet élément dans des produits où il peut être nuisible à certaines fabrications.

Nous pensons que la méthode peut avoir une importance toute particulière dans le dosage du Soufre libre dans la grande Industrie du caoutchouc. Dans les laboratoires ou après les opérations de vulcanisation on est obligé d'effectuer des dizaines d'analyses journalières, le gain de temps sur la méthode classique peut être appréciable.

En Hydrologie, la méthode nous a permis de montrer la présence de Soufre libre dans les eaux sulfureuses. Ce résultat est d'autant plus important que le Soufre libre, à l'état colloïdal, est un élément thérapeutique très actif. En effet, sous cette forme et dans cet état de division, il remplit toutes les conditions de dynamisme exigées par la thérapeutique homéopatique. La distinction entre le Soufre libre et le Soufre combiné n'a pas été faite jusqu'à présent malgré son importance thérapeutique. Dorénavant, on peut et on doit faire cette distinction dans les eaux minérales sulfureuses, comme on l'a toujours fait jusqu'à présent dans les eaux carboniques où l'on distingue l'acide libre de l'acide combiné.

Nous avons prouvé que le Soufre libre disparaît lentement à partir de l'émergence, d'une part, par floculation, d'autre part par oxydation. Cela montre une fois de plus que si l'on veut obtenir une action thérapeutique active, les eaux minérales doivent être prises à

l'émergence même. 'expédition et l'emmagasinage ne font, en général que détruire lentement le pouvoir thérapeutique de ce merveilleux ensemble chimio-physique que sont les eaux minérales.

Nous avons pu remarquer, au long de ce travail, le grand dynamisme chimique de la molécule du Soufre, plus accentué encore sous sa forme colloïdale.

La chimie actuelle se tourne de plus en plus vers les corps colloïdaux, cette tendance est bien compréhensible, étant donné l'importace biologique de son étude. En effet, les corps colloïdaux sont le trait-d'union entre les corps cristallisés dépourvus de dynamisme, où les molécules figées sur place conservent immuablement leurs distances formant de véritables « cadavres cristallins », et, d'autre part, la vie organisée, elle-même constituée par un ensemble de colloïdes dont les échanges chimiques donnent lieu à des phénomènes vitaux.

Si ces pages peuvent attirer l'attention des chercheurs qui s'intéressent à l'étude des colloïdes, rendre des services aux analystes, ou bien apporter une modeste contribution au progrès de la chimie colloïdale et de l'Hydrologie, nous aurons l'impression que notre travail n'aura pas été vain et cela sera notre plus grande satisfaction.

Vu :

Le Président de Thèse :

BRUSTIER.

Vu :

Le Doyen :

CALVET.

Vu et permis d'imprimer :

Toulouse, le 14 Juin 1948.

Le Recteur,
Président du Conseil de l'Université.

DOTTIN.

Questions posées par la Faculté

I. — Les facteurs antianémiques.

II. — Méthodes actuelles de dosage des vitamines.

III. — Toxicologie des vapeurs nitreuses.

SOMMAIRE

CHAPITRE PREMIER

Introduction 9

I. Note historique 11
Etat naturel 12

II. Le Soufre dans ses trois états 12

A. Le Soufre à l'état solide 12
1°) Soufre lambda 13
2°) Soufre rho 13
3°) Soufre pi 14
4°) Soufre mi 14

B. Le Soufre liquide 14

C. Le Soufre en vapeur 15

D. Le Soufre en solution 15

E. Le Soufre colloïdal 16
1°) Hydrosols et organosols, leur préparation 16
2°) Constitution micellaire du Soufre colloïdal 17
3°) Premières observations sur les sols de Soufre très dispersés 18
4°) Une image actuelle des micelles du Soufre colloïdal 19

CHAPITRE II

I .La formation du Soufre colloïdal en présence des solutions alcalines 21
Réactions colorées au sein de l'acétone 21
Analyse optique 22
Electrophorèse 23
Etude de la dispersion verte 24
Action de l'oxygène 24
Action des acides 25
Conditions de la réaction 25
Interférence 27
Solubilité du Soufre dans l'acétone 28

CHAPITRE III

1. Etude photométrique 29
2. Densité optique 30
3. Titrage colorimétrique 30
4. Evolution du colloïde 31
5. Rapport densité optique-concentration 31

CHAPITRE IV

Applications pratiques 33
Les solvants 36
I. Produits chimiques 36
II. Minerais 38
1°) Charbons 39
2°) Pyrrhotines 40
3°) Pétroles 42

CHAPITRE V

Produits industriels 45
1. Ammoniaque anhydre liquide 45
2. Caoutchouc vulcanisé 47

CHAPITRE VI

Eaux minérales 51
1. Origines des eaux minérales sulfatées et sulfurées 51
2. Eaux sulfureuses dégénérées 52
3. Le Soufre libre dans les eaux minérales 53
4. Origine du Soufre libre 54

CHAPITRE VII

Mécanisme chimique de la réaction 57
Conclusions 59